

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Madame Raymonde SPECKLIN-OLLIER

INGÉNIEUR E. C. I. L.

1^{re} THÈSE — Contribution à l'étude des dérivés sulfonylés des oximes.
Dérivés chlorosulfonylés des isonitrosoarylacétonitriles.

2^e THÈSE — Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 11 Juin 1948 devant la Commission d'examen

MM. R. LOCQUIN	Président
M. AUMÉRAS	} Examineurs
J. COLONGE	

1948

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Madame Raymonde SPECKLIN-OLLIER

INGÉNIEUR E. C. I. L.

1^{re} THÈSE — Contribution à l'étude des dérivés sulfonylés des oximes.
Dérivés chlorosulfonylés des isonitrosoarylacétonitriles.

2^e THÈSE — Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 11 Juin 1948 devant la Commission d'examen

MM. R. LOCQUIN	Président
M. AUMÉRAS	} Examineurs
J. COLONGE	



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, Lég. d'honneur, Croix de guerre, Off. I.

Assesseur

M. EYRAUD, Off. I. - Calcul différentiel et intégral.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMON, Lég. d'honneur, Croix de guerre, Off. I., +,
Méd. Résistance.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. Lég. d'honneur, Off. I.
COUTURIER, Lég. d'honneur, Off. I., +.
DULAC, Lég. d'honneur, Off. I.
VANEY, Lég. d'honneur, Off. I.
LEUNIER Louis, O. Lég. d'honneur, Off. I.
SIRE, Lég. d'honneur, Off. I., +.
FROMAGEOT, Off. I.
TRAVERS, Lég. d'honneur, Off. I.
LCCQUIN, Lég. d'honneur, Off. I.

Professeurs

MM. LONGCHAMON, Lég. d'honneur, Croix de guerre, Off. I., +,
Méd. Résistance - Minéralogie.
DOUIN, Lég. d'honneur, Croix de guerre, Off. I. - Botanique.
DEJARDIN, Lég. d'honneur, Off. I. - Physique.
SOLLAUD, Off. I. - Zoologie.
THIBAUD, Off. I. - Physique expérimentale.
EYRAUD, Off. I. - Calcul différentiel et intégral.
THORAL, Off. A. - Géologie.
DOEUVRE, Off. I. - Chimie générale.
PHETTRE - Chimie industrielle.
KUHNER - Botanique.
COURTY - Chimie physique.
CORDIER, Lég. d'honneur, Off. I., Chev. Mérite agricole, +
Physiologie.
MALECOT - Mécanique rationnelle.
AUVERAS, Off. I. - Chimie.
DE LARABERGUE - Zoologie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0080

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. BERNARD - Physique.
MEUNIER Paul - Chimie biologique.
EGGER - Mathématiques générales.
GILLES - Botanique.
MOUSSA - Physique.
BENARD - Chimie.
PÂRIS - Chimie.
VIRET, Off. I. - Géologie.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUTAY - Astronomie et Physique supérieure.
MAYET, Croix de guerre, Off. I., + - Anthropologie.
COLONGE, Off. A. - Chimie générale.
Mme CHAIX - Chimie biologique.
MM. STRIEFLING - Météorologie.
PELLETIER - Géologie.
Mme FIASSON - Zoologie.
M. WAUTIER - Zoologie.

Secrétaire

M. ROUX, Off. I.

A MES CHERS PARENTS

A MON MARI

Le présent travail a été effectué à l'Ecole Supérieure de Chimie de MULHOUSE, sous la direction de Mr. le Professeur R. PERROT.

Que mon maître veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la sollicitude et la haute compétence avec lesquelles il m'a guidée dans ces recherches.

Ma gratitude va aussi à M. le Professeur L. MEUNIER, Directeur honoraire de l'Ecole de Chimie Industrielle de LYON, à M. le Professeur L. LICHTENBERGER, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de MULHOUSE, ainsi qu'à mes anciens Professeurs, pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je remercie également MM. R. LOCQUIN, M. AUMERAS et J. COLONGE, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de LYON, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner mes travaux.



Je me fais un devoir d'adresser mes remerciements à la SOCIETE ANONYME DE MATIERES COLORANTES & PRODUITS CHIMIQUES "FRANCOLOR", et tout spécialement à Messieurs CLAUDIN et LABBE, Directeurs de l'Usine de SAINT-CLAIR-DU-RHONE, qui ont bien voulu prendre à leur charge les travaux de copie.

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES DERIVES SULFONYLES DES OXIMES

DERIVES CHLOROSULFONYLES DES ISONITROSCARYLACETONITRILES

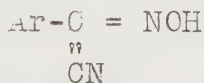
INTRODUCTION

Si les chlorures d'acides organiques sont fréquemment utilisés pour caractériser les oximes à l'état de dérivés acylés, il n'en est pas de même des sulfochlorures qui conduisent rarement aux dérivés sulfonylés correspondants.

Les chlorures d'acides sulfoniques ont souvent, en effet, comme bien d'autres composés halogénés, la propriété de favoriser les réactions de transpositions des oximes, dont la plus importante est la transposition de BECKMANN.

A l'exception des dérivés sulfonylés de l'acétone-oxime décrits par WEGE (1), de la monoxime du benzile (2) et de diverses quinone-oximes (3), il n'est cité, dans la littérature, que des dérivés sulfonylés instables, termes intermédiaires qui ont pu être identifiés au cours de réactions de transposition d'oximes en présence de sulfochlorures. Ainsi KUHARA a pu isoler le "benzène-sulfonate" (+) de la diphénylcétoxime qui se transpose aisément pour donner naissance à la benzanilide (4) et NEBER et ses collaborateurs ont décrit des dérivés paratoluènesulfonylés d'oximes du type de l'acétophénone-oxime, très peu stables (5).

En 1934, Mr. R. PERROT (6) a déjà signalé l'existence de dérivés sulfonylés d'isonitrosoarylacétonitriles,



oximes douées d'une grande stabilité.

(+) On rencontre souvent dans la littérature les expressions de benzoates, de benzènesulfonates, etc., d'oximes au lieu de dérivés benzoylés, benzènesulfonylés, etc., d'oximes. Nous ferons quelquefois usage de ces expressions peu conformes, il est vrai, aux règles de la nomenclature, mais d'un emploi souvent commode.



Nous nous sommes proposé d'étudier l'action des sulfochlorure sur ces oximes, action qui conduit facilement à des dérivés sulfonylés également très stables et qui peuvent servir à caractériser les oximes de départ.

Un sulfochlorure particulier devait retenir notre attention, c'est le chlorure de sulfuryle. L'utilisation de ce chlorure d'acide nous a permis de préparer quelques dérivés chlorosulfonylés d'oximes (ou "chlorosulfates" d'oximes) dont nous avons étudié en détail les propriétés, en particulier l'hydrolyse, l'action des amines et le pouvoir oxydant.

Poursuivant nos recherches sur ces composés, nous avons fait un examen rapide de leur comportement vis à vis des phénols et d'oximes, ce qui nous a conduit à la synthèse des "sulfates neutres" d'oximes, composés d'un type encore inconnu.

Le développement de notre travail expérimental nous incite à diviser notre exposé de la manière suivante :

CHAPITRE I - Action des sulfochlorures sur les isonitrosoarylacétonitriles ou leurs dérivés sodés. Etude de quelques propriétés de ces dérivés sulfonylés.

CHAPITRE II - Action du chlorure de sulfuryle sur les oximes ou leurs dérivés sodés. Préparation des dérivés chlorosulfonylés ou "chlorosulfates" des isonitrosoarylacétonitriles.

CHAPITRE III - Réactivité des dérivés chlorosulfonylés des isonitrosoarylacétonitriles.

- (Action de la lumière et de la chaleur.
- ; Hydrolyse
- ; Action des amines
- ; Pouvoir oxydant. Action de l'iodure de sodium.

CHAPITRE IV - Obtention des "sulfates neutres" d'oximes.

Comme introduction aux chapitres I et II, nous croyons utile de rappeler les principales données de la littérature concernant l'action des sulfochlorures, ainsi que du chlorure de sulfuryle sur les oximes.

CHAPITRE PREMIER

DERIVES SULFONYLES DES ISONITROSOARYLACETONITRILES.

=====

Bien que l'étude des propriétés chimiques des oximes, et en particulier leur transposition selon BECKMANN (7) (8) ait fait l'objet de nombreux travaux, on trouve relativement peu d'indications précises dans la littérature se rapportant à leur dérivés sulfonylés.

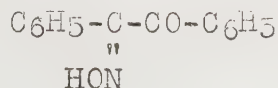
A côté des agents de transposition les plus courants: pentachlorure de phosphore (9) (10) (11) (12), acide sulfurique (13) (14), acides chlorhydrique et acétique (15) (16) (17), des chercheurs ont employé aussi le chlorure d'acétyle (17) (18), le chlorure de thionyl (19) (20) et les sulfochlorures aromatiques (1) (21) (3) (22), en particulier le benzènesulfochlorure.

Tandis que les chlorures d'acides sont fréquemment utilisés pour identifier les oximes (17) (23) (24), les sulfochlorures ont, la plupart du temps, une action transposante sur les oximes.

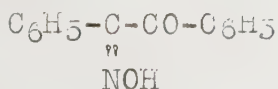
WERNER & PIGUET (21) ont été les premiers à s'attarder sur le comportement du benzènesulfochlorure, tant en milieu aqueux, acide ou alcalin, qu'en milieu pyridinique. Ils ont examiné de nombreuses transpositions réalisées par ce sulfuchlorure. Tandis qu'en solution alcaline ou pyridinique la benzophénone-oxime se transforme en benzanilide (1) et la désoxybenzoïne-oxime en anilide de l'acide phénylacétique, exemples de la transposition classique de BECKMANN des cétoximes en amides, toutes les monoximes d' α -dicétones (à l'exception de l'adénaphènequinone-oxime qui donne l'imide de l'acide naphtalène dicarboxylique I-8) conduisent, dans les mêmes conditions, à une transposition de BECKMANN du deuxième genre, génératrice de nitrile. C'est ainsi que la α -benzile-monoxime (+) est convertie en benzonitrile comme le montre le schéma :

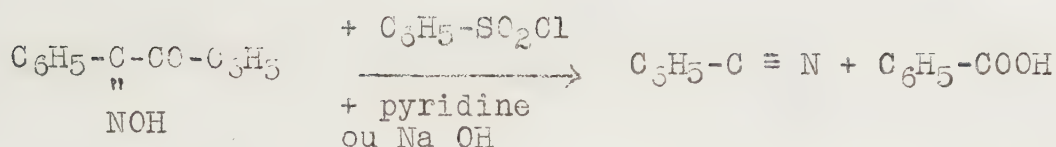
(+) forme α selon DIELS et STERN (25)
et selon BECKMANN et KÖSTER (26)
forme χ de HANTZ CH et WERNER (27)

Mais d'après KEISENHEIMER (28) il faut considérer maintenant que l' α -benzile-monoxime a la constitution suivante :



et la β -benzile-monoxime





DIELS et STERN (25) admettent la formation intermédiaire du dérivé benzènesulfonylé de cette oxime qui serait décomposé par les produits basiques du milieu réactionnel. De même l' α -nitroso β -naphtol donne, en solution pyridinique, l'acide orthocyanocinnamique (2I); la monoxime de la phénanthrènequinone est transformée dans les mêmes conditions en mononitrile de l'acide biphenyle-orthodicarboxylique (2I)



Il est à remarquer que BECKMANN et WIEGERHOFF (29) ont signalé, qu'en solution acide, cette monoxime conduit à l'imide de l'acide diphenique, réaction qui correspond à une transposition du premier genre.

Les oximes de l'acide phénylglyoxylique, de même que les syn- et anti-benzaldoximes, donnent, en présence de soude caustique ou de pyridine, du benzonitrile (2I).

La transposition du deuxième genre peut avoir lieu aussi dans le cas de certaines cétoximes telles que celles du camphre et de la fenchone (I).

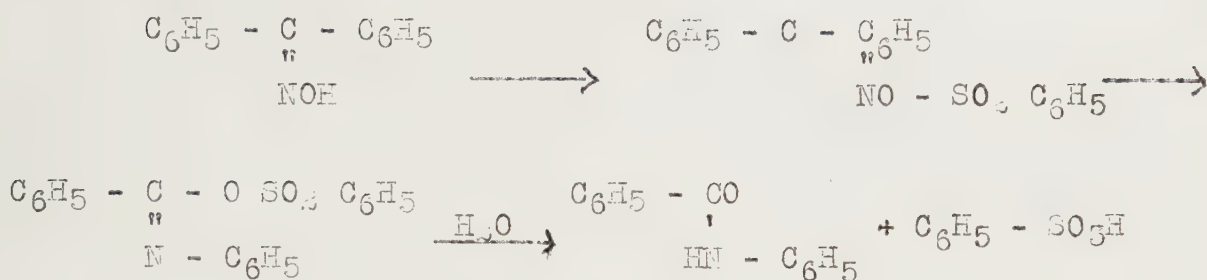
De nombreux chercheurs ont essayé d'étudier les produits intermédiaires de ces transpositions et ont pu mettre en évidence, dans certains cas, à côté de produits de transposition, la formation de dérivés sulfonylés d'oximes. Rappelons que WEGE (I) a montré que le benzènesulfochl. pure ne se comporte pas de la même façon vis à vis de toutes les oximes, mais suivant la nature de celles-ci donne des dérivés sulfonylés ou des produits de transposition : Ainsi avec l'acétone-oxime en milieu sodique il a obtenu les dérivés benzènesulfonylé, paratoluènesulfonylé et β -naphtalènesulfonylé du type.



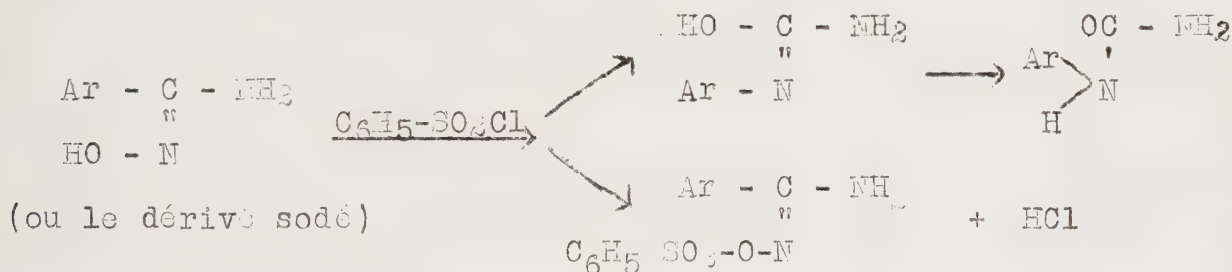
Etudiant les transpositions, KUHARA (4) a pu isoler des termes intermédiaires, en particulier le dérivé benzènesulfonylé de la diphenylecétoxime, qui se transpose spontanément, rapidement à chaud, plus lentement à froid, selon le schéma proposé par l'auteur.



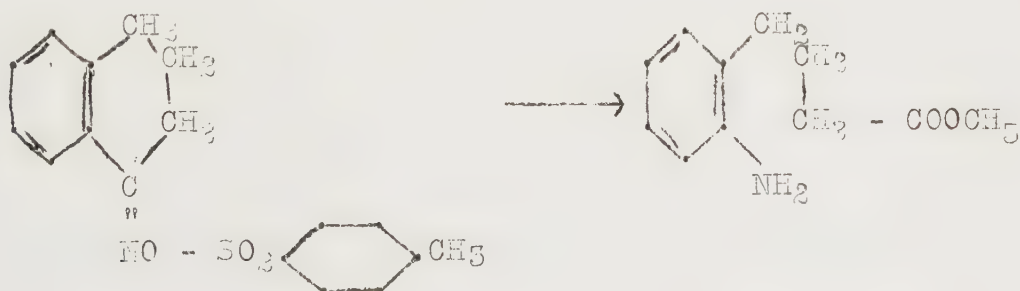
- 8 -



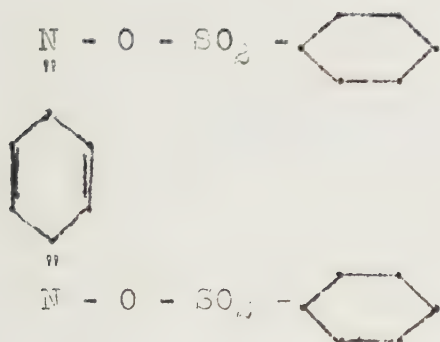
TIEMANN (30) et GOLDBERG (31) qui avaient déjà employé le benzènesulfochlorure comme agent de transposition des amidoximes ont isolé, à côté des produits de transpositions normaux, les arylurées, les dérivés benzènesulfonylés des amidoximes de départ :



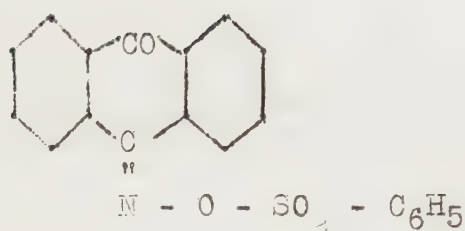
Dans la série des tétralone-oximes, SCHROETER (32) signale l'obtention de sulfonates préparés par action de paratoluènesulfochlorure sur ces oximes, dérivés qui sont facilement transposés par l'alcool méthylique en esters de l'acide γ [orthoaminoaryl] butyrique :



En 1932, BECKMANN (3) avait déjà mentionné l'obtention de dérivés sulfonylés, d'oximes difficilement transposables, dans la série des oximes quinoniques: le benzènesulfonate de la parabenzoquinone-dioxime (I)

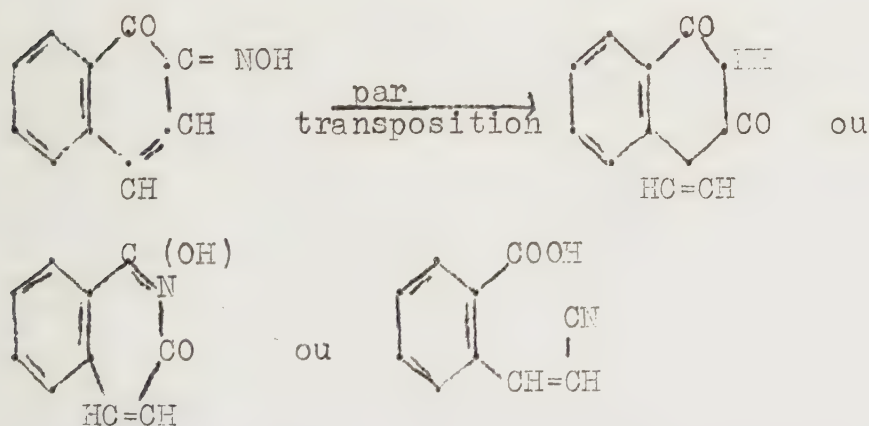


(I)



(II)

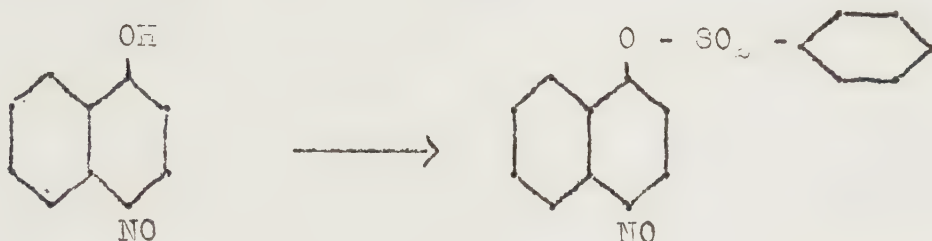
et celui de la monoxime de l'anthraquinone, obtenu en milieu pyridinique (formule II ci-dessus). Ce sont là des exceptions, la température nécessaire à la transposition étant élevée, car la plupart des oximes de cette série, celles des α - et β -naphthoquinones, la monoxime de la parabenzquinone et de la phénanthrènequinone (3) (39) subissent, sous l'effet du benzènesulsochlorure en milieu pyridinique, diverses transpositions. Ainsi le produit obtenu dans le cas de la β -naphthoquinone - monoxime peut avoir l'une des trois constitutions ci-après :



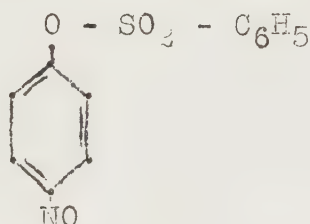
Dans les mêmes conditions, la β -naphthoquinone-dioxime a toujours conduit à l'anhydride de la dioxime (33)



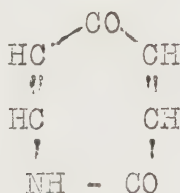
Quant à l' α -naphtoquinone-monoxime, elle réagit vraisemblablement comme nitrosonaphtol dont le groupe OH est esterifié suivant le schéma



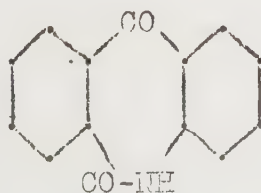
La parabenzoquinonemonoxime donne aussi l'ester benzènesulfonique



Mais si l'on chauffe longtemps dans la pyridine sans isoler cet ester, on obtient un produit de transposition qui est isomère de la quinone de départ



La monoxime de l'anthraquinone ne subit de transposition que par une action prolongée du pentachlorure de phosphore et du chlorure d'acétyle (ou de l'oxychlorure de phosphore), en donnant le produit de formule



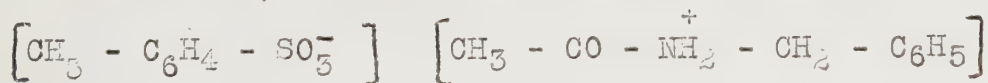
Comme cela a été prouvé dans une série de travaux, par NEBER et ses collaborateurs (5), le benzènesulfochlorure participe à la réaction de transposition; Par suite de l'introduction du reste acide, "le squelette de l'oxime deviendrait plus instable et le sulfonate tendrait vers un système saturé avec plus de facilité que l'oxime seule"

Cette hypothèse avait déjà été emise par KUHARA qui voit la cause de la transposition dans la tendance du reste acide à se détacher de l'azote (34); le fait est que la transposition a lieu d'autant plus rapidement et plus facilement que le reste migrateur dérive d'un acide plus fort (14) (35).

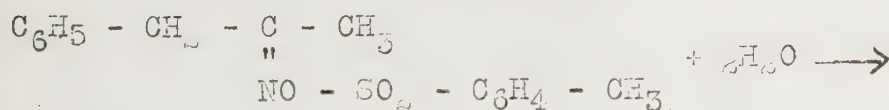
Tous les dérivés sulfonylés aromatiques préparés par NEBER (5), ceux de la benzylméthylcétoxime et de ses homologues, en général ceux qui dérivent des oximes des cétones contenant le groupement $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ (composés obtenus en milieu pyridinique et à froid) sont très instables et ne peuvent être conservés. Le paratoluènesulfonate de la benzylméthylcétoxime (bien cristallisé, et insoluble dans l'eau), abandonné à l'air devient rapidement pâteux, et, après quelques jours, forme une huile incolore et transparente qui n'est autre que le produit de la transposition suivante :



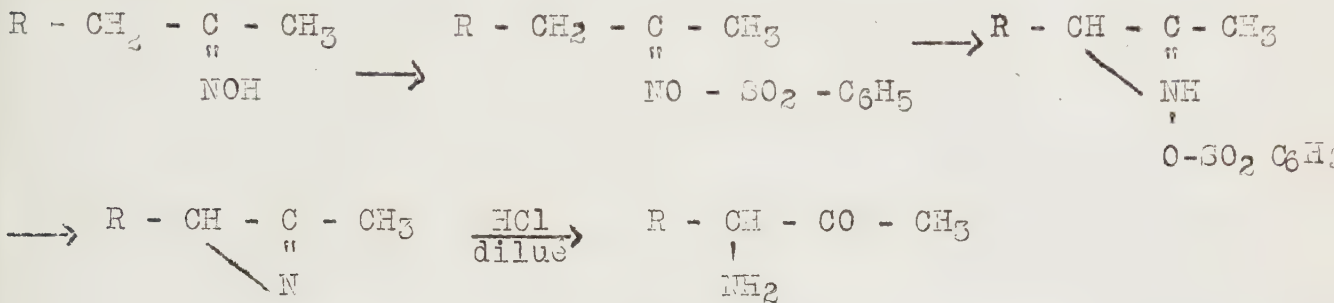
Ce dernier est ensuite saponifié sous l'influence de la vapeur d'eau atmosphérique en paratoluènesulfonate d'acetylbenzylammonium, masse cristalline, soluble dans l'eau, de formule



Par action de l'alcool seul, même de l'eau à température ordinaire, il donne facilement le paratoluène sulfonate de benzylammonium après scission du radical acétylo



Sous l'influence de l'éthylate de potassium à température ordinaire, ou d'une solution alcoolique d'ammoniac, ces mêmes dérivés sulfonylés sont transposés, non pas en amides correspondants, mais en aminocétone suivant le schéma :



C'est la base d'une nouvelle méthode de préparation des aminocétones, mise au point par NEBER et ses collaborateurs (36) (37).

AYRES, PATTERSON, BRIGHT et H'USER (2) ont pu isoler aussi un dérivé sulfonylé d'oxime. Par action du benzènesulfochlorure sur la β -benzile-monoxime ils ont obtenu un produit cristallisé fondant à 120-123° avec décomposition, qu'une hydrolyse scinde, en régénérant l'oxime initiale. Il s'agit du dérivé benzènesulfonylé de la β -benzile-monoxime. Ce travail infirme les données plus anciennes de WERNER et PIGUET (LI) qui avaient attribué au produit de la réaction précédente la formule du dérivé benzènesulfonylé du produit de transposition de l'oxime.

D'une façon générale les dérivés sulfonylés des cétoximes subissent des transpositions (4). Les produits qui prennent naissance sont difficiles à isoler.

Pour étudier le mécanisme de ces réactions, CHAPMAN (39) (39) a examiné la transposition des éthers picriques d'oximes. Celui de la benzophénone-oxime par exemple, se transforme en N-picryl-benzanilide - Voir aussi (40) -



Par analogie, on peut conclure au schéma suivant, relatif au comportement des dérivés sulfonylés d'oximes



Les quelques considérations, incomplètes d'ailleurs, que nous venons de résumer montrent qu'en général les dérivés sulfonylés des oximes sont des substances peu stables et difficiles à isoler, par suite des réactions de transposition de l'édifice oximique.

On pouvait normalement s'attendre à ce que des oximes stables fournissent plus facilement des dérivés sulfonylés.

Dans le but de caractériser et de purifier les isonitrosoarylacetonitriles, ou d'une façon plus générale les oximes des nitriles α -cétoniques, obtenus par action du chlorure de nitrosyle sur les nitriles arylaliphatiques correspondants, R. PERROT (6) a déjà préparé un certain nombre de leurs dérivés sulfonylés. Ces dérivés, pour la plupart bien cristallisés s'obtiennent par action, à température ordinaire ou au bain-marie, du sulfochlorure sur le dérivé sodé de l'oxime en milieu benzénique anhydre.

Nous avons repris l'étude plus approfondie de ces dérivés sulfonylés, et nous avons constaté qu'en opérant en milieu aqueux selon une technique analogue à celle de SCHOTTEN-BAUANN, on n'observe pas de transpositions comme dans le cas des oximes citées par WERNER et PIGUET (21).

Les isonitrosoarylacetonitriles présentent l'avantage d'être peu sensibles aux agents de transposition et de se dissoudre facilement dans une solution de soude caustique.

Dans bien des cas, la préparation des dérivés benzènesulfonylés, ortho- et paratoluènesulfonylés, paranitro- et parachlorobenzènesulfonylés, ainsi que des dérivés paracétylanilobenzènesulfonylés et β -naphthalènesulfonylés se fait avec de meilleurs résultats en opérant en milieu aqueux sodique, qu'en travaillant en milieu benzénique anhydre. L'oxime est dissoute dans une solution aqueuse ou hydroacétonique de soude caustique 2 N. On ajoute peu à peu, en agitant, le sulfochlorure, ainsi que de la soude pour maintenir le milieu alcalin; quelquefois il est nécessaire de chauffer pour déclancher la réaction et presque toujours il apparaît une huile qui se solidifie par refroidissement et très vive agitation.

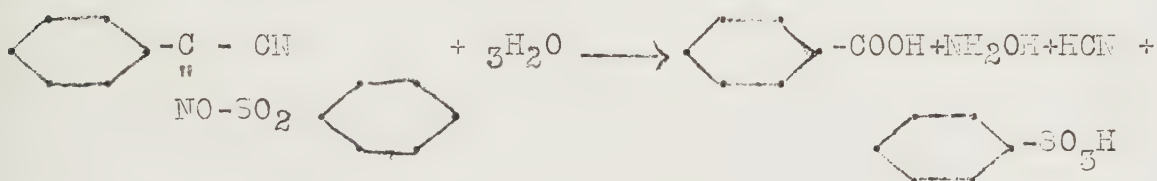
A côté de ces sulfochlorures aromatiques, nous avons étudié le comportement des chlorures d'acides alcoylaminosulfoniques ou alcoylsulfonamiques :



Avec les diéthyl- et diméthylaminosulfochlorures nous avons obtenu les dérivés diéthyl- et diméthylaminosulfonylés par les méthodes indiquées ci-dessus.

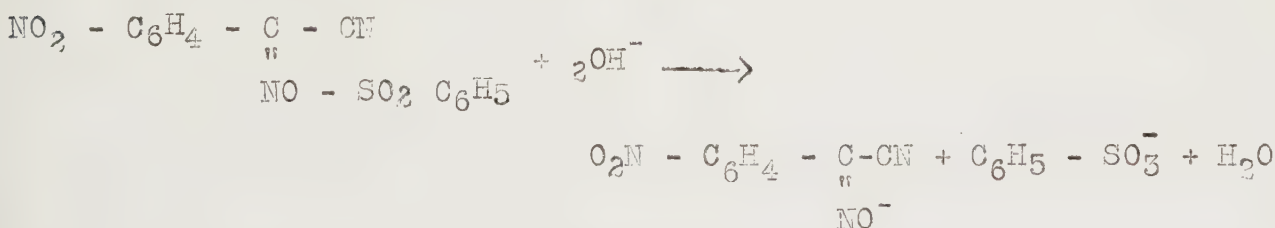
Les sulfonates que nous avons obtenus sont des composés généralement très stables vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et des agents habituels d'hydrolyse et de transposition.

Le dérivé benzènesulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile reste pratiquement inaltéré par chauffage dans de l'eau en tube scellé. Nous avons pu toutefois isoler de petites quantités d'acide benzoïque après un chauffage de 48 heures à 170°. Il n'a pu être hydrolysé qu'en le chauffant 9 heures à 250° en présence d'acide chlorhydrique concentré; l'identification d'acide benzoïque et d'acide benzènesulfonique fait supposer que la désagrégation du produit peut se faire suivant le schéma :

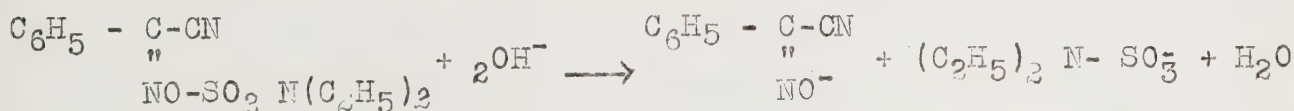


Ce benzènesulfonate résiste à un traitement prolongé par le pentachlorure de phosphore en milieu éther, traitement qui transforme l'isonitrosophénylacétonitrile en phényloxamide (4I)

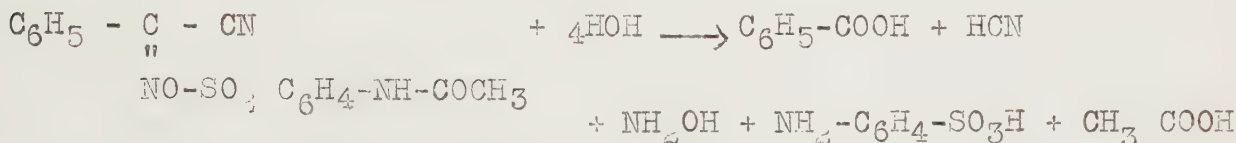
Quant aux alcalis caustiques, ils scindent à l'ébullition les dérivés sulfonylés des oximes des nitriles α -cétoniques en oxime d'une part, et en sulfonate d'autre part. C'est ainsi que le dérivé benzènesulfonylé de l'isonitrosoparanitrophénylacétonitrile chauffé à reflux 30 minutes avec de la potasse alcoolique 0,5 N est scindé d'après l'équation :



De la même façon le dérivé N-diéthylaminosulfonylé est hydrolysé par chauffage au bain-marie avec de la soude caustique normale en milieu hydroalcoolique comme l'indique le schéma :



Il est à remarquer, en général, que les dérivés obtenus avec le paracétylamino-benzènesulfochlorure sont peu stables et jaunissent rapidement à la lumière, avec mise en liberté de petites quantités d'acide acétique. Par hydrolyse acide à 150° en tube scellé, du dérivé paracétylamino-benzènesulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile, on peut mettre en évidence, à côté d'acide acétique, la présence d'acide benzoïque et d'acide sulfanilique. Il ne se fait donc pas seulement une désacétylation, mais bien une hydrolyse totale, conforme à l'équation.



Les oximes utilisées : isonitrosophénylacétonitrile et dérivés parachloré, orthochloré, métachloré, parabromé, paracyclohexyle, ainsi que l'isonitroso α -naphthyl-acétonitrile, ces quatre dernières n'étant pas encore décrites, ont été préparées principalement selon la méthode indiquée par ZILLERMAN (41) méthode qui fait appel à une nitrosation directe des arylacétonitriles correspondants à l'aide du nitrite d'éthyle ou d'amyle (42) au sein d'alcoolate de sodium. La précipitation du dérivé sodé de l'oxime n'est souvent complète que par addition d'éther anhydre. Cependant dans les cas où la séparation des produits de la réaction est difficile (isonitrosoparacétylphényl- et isonitrosobenzoylacétonitrile), nous avons préféré la nitrosation à l'aide du chlorure de nitrosyle en milieu chloroformique (43) qui se fait conformément à l'équation :



Toujours dans cette classe d'oximes possédant un radical - CN en position α du groupement fonctionnel, nous avons étudié, en série aliphatique, l'isonitrosocyanacétamido

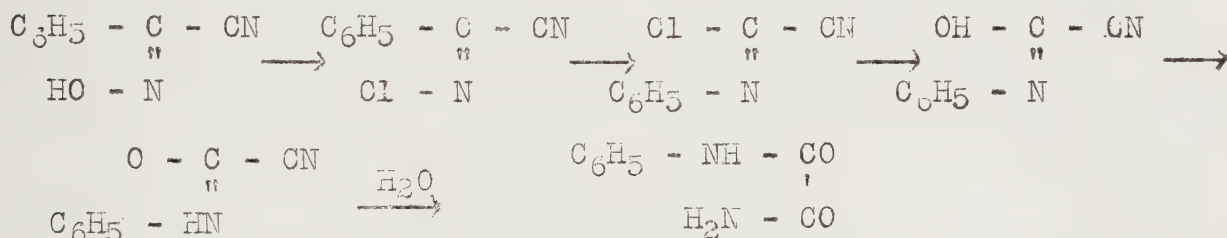


Cette oxime s'obtient par action d'un mélange de nitrite de sodium et d'acide acétique sur la cyanacétamido à froid (44).

D'autre part, à titre indicatif, nous avons repris certains essais déjà décrits, en particulier l'action du chlorure de benzoyle (38) (39) et du benzènesulfochlorure (I) (31) sur la benzophénone-oxime, essais que nous avons répétés avec l'acétophénone-oxime et la cyclohexanone-oxime. Ces oximes ont été préparées par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la cétone correspondante en milieu alcalin ou pyridinique, selon le procédé classique.

Nous avons préparé aussi le paratoluènesulfonate de l'acétophénone-oxime d'après le mode opératoire décrit par NEBEK (36) en solution pyridinique, et en refroidissant très fortement. Ce produit abandonné à l'air sur assiette poreuse se liquéfie rapidement. Nous avons pu le cristalliser, aussitôt après sa préparation dans l'alcool à 96% plus facilement que dans l'acétate d'éthyle et la ligroïne. Il fond à 78-79°. Nous n'avons pas observé de transposition par dissolution dans l'alcool, même vers 50°, comme l'indiquent les auteurs. Mais le produit se ramollit bientôt et s'agglomère en brunissant.

Nous avons déjà noté la grande stabilité des isonitrosoarylacétonitriles. Si le plus simple d'entre eux, appelé aussi benzocyanaldoxime, subit une transposition par chauffage en milieu étheré avec une fois et demi son poids de pentachlorure de phosphore (4I) conformément au schéma :



les oximes parachlorée, orthochlorée, paranitrée traitées par le pentachlorure en solution étherée, ou par le pentachlorure de phosphore dans l'oxychlorure ou le trichlorure de phosphore, conduisent soit au produit de départ inchangé, soit à des combinaisons phosphorées qui agitées avec une lessive de soude régénèrent le dérivé sodé de l'oxime.

En chauffant l'isonitrosophénylacétonitrile dans de l'eau 4 heures à 225° en tube scellé, nous avons pu identifier du benzonitrile, du benzanide, de l'acide benzoïque, ainsi que de l'ammoniac. Par suite on pourrait supposer que le mécanisme de l'hydrolyse est le suivant :



L'oxhydrile subit une migration selon une transposition de BECKMANN du deuxième genre. L'acide isocyanique, non stable à cette température, conduit par hydrolyse à du carbonate d'ammonium mis en évidence dans le filtrat par le dégagement d'ammoniac que provoque une addition de soude caustique et par le trouble obtenu avec le chlorure de baryum.



Quant au benzonitrile, il conduit en partie au benzoate d'ammonium



On voit effectivement que l'eau peut se fixer directement sur les nitriles vers 300° (45).

Le mécanisme proposé ci-dessus n'est pas le seul possible. On peut supposer aussi que l'hydrolyse de l'oxime est génératrice d'hydroxylamine. Toutefois nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de cette substance. Il se peut que dans nos conditions expérimentales elle soit déjà décomposée en ammoniac. Les sels d'hydroxylamine sont beaucoup plus stables que la base et, en effet, si on conduit l'hydrolyse en milieu chlorhydrique, hydrolyse qui se fait très facilement à 150°, on peut mettre aisément en évidence le chlorhydrate d'hydroxylamine par ses propriétés réductrices et par la réaction spécifique de BAUTERER de formation d'acides hydroxamiques. L'hydrolyse froide s'explique par la réaction

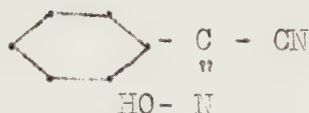


L'isonitrosophénylacétonitrile résiste à un chauffage à reflux avec de la potasse aqueuse ou alcoolique; on n'observe pas de coupure, mais seulement une solidification. ZIMMERMAN a déjà noté la stabilité remarquable du groupe - CN dans le benzoylphénylamine (41).

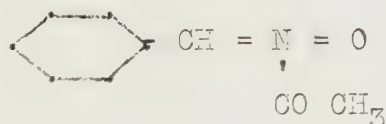
Dans un autre ordre d'idées nous avons pu nous rendre compte de la stabilité relativement grande de cette oxime en la soumettant à l'action d'un acide sulfonitrique à basse température. La nitration conduit à l'isonitrosophénylnitrophénylacétonitrile avec un rendement d'environ 33 %.

Remarque - Nous ne nous sommes pas occupés dans ce travail de questions de structure des oximes, et de leurs dérivés, quoique à priori différents cas d'isomérisie puissent être envisagés. En plupart des isonitrosophénylacétonitriles se rencontrent sous deux variétés stéréoisomères se caractérisant par des points de fusion bien différents; une forme à bas point de fusion, instable, que l'on isole en acidifiant la solution alcaline de l'oxime, et une variété de point de fusion élevé, vers laquelle tend spontanément,

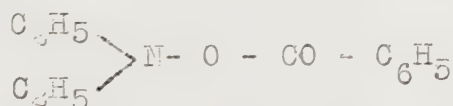
par chauffage, l'oxime de bas point de fusion. Nous n'avons jamais pu isoler qu'un seul dérivé sulfonylé déterminé, caractérisé par un point de fusion inv. risible, sans qu'il soit possible d'identifier nettement à quelle variété d'oxime il correspond bien qu'il prenne naissance en milieu alcalin. D'après ZIMMERMAN la forme stable de ces oximes correspond à la structure de benzencyanoaldoxime



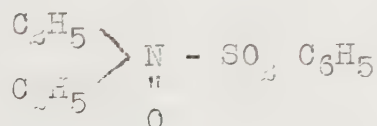
D'autres cas d'isomérisie devraient encore être pris en considération pour les dérivés des oximes, qui peuvent, à priori, avoir la structure de dérivés O- substitués ou N- substitués. Peut être que l'étude des spectres d'absorption donnerait des indications intéressantes. Signalons en effet que des travaux récents de P. GRAMATICKIS (46) ont montré que le dérivé acétylé de la benzaldoxime doit être considéré non comme un dérivé O- substitué, mais comme un dérivé N- substitué de formule :



Il n'est pas sans intérêt de mentionner, dans cet ordre d'idées, un travail de BERLINE (47) paru dernièrement, qui traite de l'isomérisie hydroxylamine-oxyde d'amine. Cet auteur indique que l'action du chlorure de benzoyle sur la N-diéthylhydroxylamine conduit au dérivé benzoylé stable de formule :



alors que le benzènesulfochlorure engendre un dérivé sulfonylé instable qui est bien représenté par la formule :



Nous ne pouvons pas à l'heure actuelle, donner d'arguments personnels, mais nous considérerons, pour plus de simplicité, que nos dérivés sulfonylés sont des dérivés O-substitués des oximes, ce qui est conforme à leur mode de formation à partir des dérivés sodés des oximes et ce qui souligne leur remarquable stabilité.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - DERIVES SULFONYLES DE L'ISONITROSOPHENYLACETONITRILE

=====

A) LE DERIVE BENZENESULFONYLE

déjà obtenu en milieu benzenique anhydre (43) par dedoublement du dérivé sodé de l'oxime et du benzènesulfochlorure, se fait aussi très facilement en milieu aqueux : 7 g. d'oxime sont dissous dans de la soude caustique diluée; On ajoute par petites portions le benzènesulfochlorure en agitant fortement et en ayant soin de maintenir l'alcalinité par addition de soude. Il se produit une élévation de la température. Le précipité formé est essoré, lavé à l'eau, cristallise dans l'alcool; il consiste en 10,9 g. de benzènesulfonate fondant à 131°. (+) Rendement : 93 %.

Ce produit est très stable vis-à-vis de la lumière et de l'humidité. Il reste inaltéré aux rayons ultraviolets, et se conserve en beaux cristaux.

Nous avons soumis un échantillon de 1 g. de ce composé à l'hydrolyse par contact avec 10 cm³ d'eau distillée en tube scellé respectivement pendant 18 heures à 150°, 5 heures à 170°, 4 heures à 240° sans qu'il soit altéré; on remarque des particules charbonneuses au sein du liquide qui devient acide et se colore en rose, mais on retrouve sensiblement tout le produit engagé. Il a fallu un chauffage de 48 heures à 170° pour isoler de petites quantités d'acide benzoïque.

Par chauffage à reflux avec de l'acide chlorhydrique il n'est pas attaqué. Nous avons pu seulement le scinder par un chauffage de 9 heures à 250°, en tube scellé en présence d'acide chlorhydrique 5 N. A l'ouverture du tube on remarque une assez forte pression, un dégagement gazeux et une odeur très nette de phénol.

(+) Tous les points de fusion ont été mesurés au tube de THIELE et corrigés.

Au sein du liquide apparaît un abondant précipité de fines paillettes, constitué par de l'acide benzoïque. Après évaporation au bain-marie du filtrat, l'analyse qualitative décèle dans le résidu du soufre et de l'azote.

Ce benzènesulfonate résiste à un traitement par une fois et demi son poids de pentachlorure de phosphore dans de l'éther anhydre pendant 9 heures au bain-marie.

B) LE DERIVE ORTHOTOLUENESULFONYLE

se présente en cristaux en forme de losanges; après cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, il fond à 134°.

ANALYSE (I.G.) (+) : Subst: 5,375 mg, CO₂: 11,570 mg, soit 59,81% C;
H₂O: 1,900 mg, soit 4,05% H;
Subst: 5,435 mg, CO₂: 8,460 mg, soit 16,5% O;
Subst: 4,666 mg, N₂: 0,327 cm³ à 24° sous
745 mm, soit 9,55% N;
Subst: 7,143 mg, KIO₃ 0,03 N: 2,330 cm³
soit 10,5% S;
calculé pour C₁₅H₁₃O₃N₂S: 59,99% C;
4,00% H; 16,0% O; 9,33% N et 10,66% S.

L'orthotoluènesulfochlorure a été préparé par chloruration directe de l'acide orthotoluènesulfonique (48) obtenu à partir de l'orthotoluidine selon la méthode de GÄTTERMANN (49).

C) DERIVE PARACHLOROBENZENESULFONYLE

Ce produit se fait avec le dérivé sodé de l'oxime en milieu benzénique anhydre. Après évaporation du benzène et cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, on obtient des cristaux fondant à 157°.

ANALYSE : Dosage de chlore à la chaux.
Subst: 0,1154 g; Ag NO₃ 0,1 N absorbé: 3,72 cm³,
soit 11,40% Cl;
calculé pour C₁₄H₉O₃N₂S Cl: 11,07% Cl.

(+) Un certain nombre d'analyses ont été confiées au laboratoire d'analyse de l'I.G. FARBEN INDUSTRIE à Ludwigshafen, équipé pour le dosage de l'oxygène.

D) DERIVE PARANITROBENZÈNESULFONYLE

Ce dérive est préparé en milieu hydroacétonique selon la méthode de SCHOTTEN-BAU ANH. Dissous dans un mélange de benzène et d'alcool à l'ébullition, il cristallise par refroidissement en fins cristaux incolores fondant à 105°.

ANALYSE : Subst. 0,1613 g., BaSO₄ 0,1156 g, soit 9,83 % S;
calculé pour C₁₄H₉O₅ N₃ S 9,66 % S.

E) DERIVE β -NAPHTALÈNESULFONYLE

On l'obtient avec le dérivé sodé de la benzoecyanaldoxime et la quantité calculée de β -naphtalènesulfochlorure en milieu benzénique anhydre; après deux cristallisations dans l'alcool, il fond à 130°; Il est peu soluble dans le benzène.

ANALYSE (I.G.): Subst: 6,465 mg, CO₂: 15,300 mg, soit 64,11 % C;
H₂O: 3,090 mg, soit 3,61 % H;
Subst: 6,350 mg, N₂: 0,447 cm³ à 22° sous 746 mm,
soit 8,12 % N;
calculé pour C₁₈ H₁₂ N₂ O₅ S: 64,38 % C; 3,57% H et 8,33% N.

F) DERIVE PARACÉTYLAMINOBENZÈNESULFONYLE

On introduit peu à peu la solution acétonique de 6,4 g de paracétylamino benzènesulfochlorure dans la solution sodique de 4 g d'isonitrosophénylacétonitrile. Il y a une vive réaction. On agite en chauffant vers 70-80° pendant 30 minutes; il apparaît une huile qui par refroidissement se solidifie en grumeaux brun-clair (7 g). Par cristallisation dans un grand volume d'alcool, on obtient de fines aiguilles incolores fondant à 176-177° qui jaunissent rapidement à la lumière.

ANALYSE (I.G.) Subst. 5,475 mg, CO₂ 11,570 mg, soit 56,63 % C;
H₂O 1,875 mg, soit 3,83 % H;
Subst. 5,478 mg, N₂ 0,583 cm³ à 25° sous 746 mm,
soit 13,01 % N;
calculé pour C₁₆ H₁₃ O₄ N₃ S, 55,98 % C; 3,79 % H
et 13,34 % N.

Hydrolyse acide : 0,5 g de produit sont chauffés pendant 3 H.15 dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N en tube scellé à 130°. Le liquide devient brun avec léger charbonnement du produit et sent fortement l'acide acétique. Le précipité grisâtre formé par refroidissement est constitué par de l'acide benzoïque; il fond à 131° et le mélange avec un échantillon d'acide benzoïque pur fond à la même température. Le filtrat, après action d'une pastille

de potasse, possède une forte odeur d'ammoniac; chauffé avec de l'acide sulfurique il libère de l'acide acétique; par évaporation au bain-marie, il laisse un résidu brunâtre, où l'analyse qualitative décèle du soufre et de l'azote, résidu renfermant de l'acide sulfanilique.

G) DERIVE N-DIETHYLAMINOSULFONYLE

1°) En milieu anhydre le dédoublement ne se produit pas visiblement dans l'éther à froid ni à l'ébullition. En solution benzénique, à froid, on retrouve aussi en fin d'opération le dérivé sodé inchangé. Nous avons réussi à obtenir le dérivé diéthylaminosulfonylé par chauffage à reflux dans le benzène pendant deux heures. Le résidu est lavé à l'eau, essoré, séché, dissous dans l'alcool, et précipité par addition ménagée d'eau à température ordinaire. Il se forme un dépôt blanc floconneux fondant à 57° qui est encore impur.

2°) La réaction se fait plus facilement en opérant en solution aqueuse d'après la méthode de SCHOTTEN-BAUMANN. Le rendement en produit pur, cristallisé dans l'alcool sous forme de cristaux massifs est de 55%. "P.F. : 61°"

ANALYSE : (méthode de CARIUS) Subst. 0,2206 g; Ba SO₄: 0,1911 g
soit 11,89% S;
calculé pour C₁₂ H₁₅ O₃ N₃ S 11,38%.

CRYOSCOPIE : Subst. 0,3480 g, solvant (benzène) 9,523 g, Δ t: 0°,072
Masse moléculaire trouvée 277; calculée 281.

H) DERIVE N-DIMETHYLAMINOSULFONYLE

Nous l'avons préparé de la même façon que le N-diéthylaminosulfonate en appliquant la méthode de SCHOTTEN-BAUMANN. Toutefois la réaction est plus lente et on doit chauffer le mélange 2 heures au bain-marie. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool on obtient un produit fondant à 95°.

ANALYSE : Subst. 0,2208 g, BaSO₄ 0,2062 g, soit 12,80% S
calculé pour C₁₀ H₁₁ O₃ N₃ S 12,64% S

PREPARATION ET PROPRIETES DE L'OXIME

Le dérivé sodé de l'isonitrosophénylacétonitrile est obtenu selon la méthode de ZIMMERMANN (41), en introduisant dans la solution d'un atome-gramme de sodium dans 20 fois la quantité d'alcool absolu, une molécule-gramme de cyanure de benzyle, et par petites portions en refroidissant, une molécule-gramme de nitrite d'amyle.

Le dérivé sodé de l'oxime se dépose en belles paillettes jaune-clair qui sont essorées et lavées à l'éther. Nous avons obtenu des rendements de 60 à 65 %. L'emploi d'alcool méthylique au lieu d'alcool éthylique donne aussi de bons résultats, mais il faut ajouter un peu d'éther anhydre pour que la précipitation soit complète. Pour avoir le dérivé sodé à l'état pur et sans excès de soude, nous le dissolvons dans l'eau, précipitons l'oxime par acidification à l'acide sulfurique 2 N et après l'avoir isolé, nous la redissolvons dans la quantité calculée de soude caustique. Par évaporation au bain-marie et séchage sous pression réduite à 100°, on obtient le dérivé sodé exempt d'impuretés.

Hydrolyse de l'isonitrosophénylacétonitrile : Un échantillon de 1,5 g d'oxime est mis en suspension dans 15 cm³ d'eau et porté à 225° en tube scellé pendant 4 heures. Après refroidissement une huile brune apparaît au fond et à la surface du liquide. A l'ouverture du tube on note une légère pression, ainsi qu'une odeur très prononcée d'amandes amères. Après quelques heures de repos, l'huile se solidifie et il se forme au sein du liquide des paillettes brillantes de benzamide fondant à 128°. Le filtrat alcalin au jaune brillant donne un précipité d'acide benzoïque par addition d'acide chlorhydrique. D'autre part, chauffé avec une pastille de potasse, il libère de l'ammoniac. Quant à la partie huileuse encore imprégnée de paillettes de benzamide, elle donne par entraînement à la vapeur d'eau un liquide huileux possédant les propriétés du benzonitrile.

Hydrolyse par l'acide chlorhydrique 2 N : On chauffe 0,5 g d'oxime dans 15 cm³ HCl 2 N en tube scellé à 150-160° pendant 12 heures. Au refroidissement il apparaît des paillettes d'acide benzoïque fusible à 121° (0,4 g). Le liquide aqueux possède les propriétés des sels d'ammonium et des sels d'hydroxylamine. Il réduit rapidement le lioucur de Fehling. Traité par de l'acétate de sodium et du chlorure de benzoyle il engendre de l'acide benzhydroxamique reconnaissable à la coloration violette qu'il donne avec le chlorure ferrique en milieu chlorhydrique dilué.

Nitration de l'isonitrosophénylacétonitrile : 7,5 g (0,05 mol.) d'oxime sont dissous dans 50 cm³ d'acide acétique glacial. On refroidit un mélange de 14 cm³ d'acide nitrique (d=1,42) et 14 cm³ d'acide sulfurique (d=1,84) à -14° et on y introduit la solution acétique froide de l'oxime en ayant soin d'éviter une élévation de température au-dessus de 0°. Le mélange rougit et devient visqueux; après forte agitation il apparaît une huile qui est traitée à la soude. Par acidification de la solution aqueuse au moyen d'acide sulfurique dilué, il se forme des grumeaux jaunâtres qui cristallisés dans l'eau fondent à 165°. Le produit se présente alors en fines aiguilles jaune-brun analogues à l'oxime paranitrée. On s'assure de cette identité par un essai de mélange et par un dosage à la soude 0,2 N après une nouvelle purification. L'oxime para-nitrée est ainsi obtenue avec un rendement de 35 %.

DERIVES SULFONYLES DE L'ISOCYANOSOPARACHLOROPHENYLACETONITRILE

=====

A) DERIVE BENZENESULFONYLE

Ce dérivé s'obtient en agitant, à température ordinaire 4 g de dérivé sodé de l'oxime, finement broyé, en suspension dans du benzène anhydre et 3,4 g de benzenesulfochlorure (quantités équimoléculaires). Le dérivé sodé pulvérulent fait place à un précipité qu'on lave à l'eau pour le débarrasser du chlorure de sodium et de l'oxime sodée non entrée en réaction, et cristallise dans l'alcool. Il se forme de belles paillottes macrées (4,4 g) fondant à 148°. Par évaporation du filtrat benzénique on récupère encore le même produit.

ANALYSE : Subst. 0,3538 g, Ag Cl 0,1587 g soit 11,09 % Cl;
calculé pour $C_{14}H_9O_3N_2S$ Cl 11,07 % Cl.

B) DERIVE PARATOLUENESULFONYLE

Le mélange du dérivé sodé de l'oxime, en suspension dans du benzène anhydre, et du chlorure de paratoluènesulfonyle est chauffé à l'ébullition; le précipité et le résidu d'évaporation de la solution benzénique sont cristallisés dans l'alcool. On obtient ainsi un composé fondant à 156°.

ANALYSE : Subst. 0,1958 g, Ag Cl 0,0845 g soit 10,69 % Cl;
calculé pour $C_{15}H_{11}O_3N_2S$ Cl 10,74 % Cl.

C) DERIVE PARACHLOROBENZENESULFONYLE

Ce dérivé s'obtient de façon analogue au précédent. Cristallisé dans l'alcool, il fond à 190°.

ANALYSE : Subst. 0,0553 g, Ag Cl 0,0458 g, soit 20,37 % Cl;
calculé pour $C_{14}H_8O_3N_2S$ Cl 20,0 % Cl.

D) DERIVE N-DIETHYLAMINOSULFONYLE

Préparé en milieu aqueux sodique et cristallisé dans l'alcool, il fond à 106°.

ANALYSE : (Méthode de Carius) Subst. 0,1790 g, Ag Cl 0,0807 g,
 soit 11,16 % Cl;
 Ba SO₄ 0,1304 g,
 soit 10,0 % S;
 calculé pour C₁₂ H₁₄ O₃ N₃ S Cl
 11,25 % Cl et 10,14 % S.

Le dérivé sodé de l'isonitrosoarachlorophénylacétonitrile est obtenu aussi par la méthode de ZILBERMAN (41) à l'aide de cyanure de parachlorobenzyle (50) préparé à partir du chlorure correspondant. Ce dernier est obtenu, selon le procédé décrit par VAN RAALTE, par chloruration à la lumière électrique du parachlorotoluène à 130° (51). Le dérivé sodé de l'oxime doit être séché sous vide à 80-100° pour être anhydre car il donne un hydrate à quatre molécules d'eau. L'oxime précipitée de la solution aqueuse de son dérivé sodé fond à 62° et se présente sous forme de fines aiguilles longues et incolores. Par abandon, cette forme labile se transforme en forme stable de point de fusion 112°, obtenue aussi par cristallisation dans la ligroïne.

DERIVES SULFONYLES DE L'ISONITROSOARACHLOROPHENYLACETONITRILE

=====

DERIVE BENZENESULFONYLE

Il s'obtient au moyen de l'oxime en milieu alcalin. Après deux cristallisations dans l'alcool il forme des cristaux brillants, assez solubles dans le benzène, même à froid, fondant à 95°. Au microscope ces cristaux ont l'aspect de losanges.

ANALYSE : Subst. 0,1891 g, Ag NO₃ 0,1 N absorbé 6,08 cm³
 soit 11,41 % Cl
 calculé pour C₁₄ H₉ O₃ N₃ S Cl 11,07 % Cl

ISONITROSOARACHLOROPHENYLACETONITRILE. Nous avons préparé cette oxime en appliquant la méthode de ZILBERMAN. L'oxime précipitée de la solution aqueuse de son dérivé sodé apparaît sous forme d'huile qui agitée longtemps dans un grand volume d'eau se transforme en un beau précipité floconneux. Le produit brut séché sur assiette poreuse fond de 75 à 82°. Par abandon, le point de fusion monte à 95-98°. Après cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, cette oxime fond à 103°.

ANALYSE De son dérivé sodé : Subst. 0,1626 g, Na_2SO_4 0,0543 g,
soit 10,80 % Na
Subst. 0,3577 g, Ag NO_3 0,1 N
absorbé 17,74 cm³, soit 17,57 % Cl
calculé pour $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2\text{Cl Na}$
11,35 % Na et 17,55 % Cl.

DERIVES SULFONYLES DE L'ISONITROSO-ORTHOCHLOROPHENYLACETONITRILE

=====

A) DERIVE PARACHLOROBENZENESULFONYLE

La réaction ne se fait pas à froid en milieu anhydre. A l'ébullition on obtient avec un rendement théorique un composé pratiquement insoluble dans l'alcool chaud et le benzène froid, qui par cristallisation dans ce solvant donne de fines aiguilles incolores fondant à 137°.

ANALYSE : Subst. 0,3894 g, Ag Cl 0,2266 g soit 19,40 % Cl
 Ba SO_4 0,1845 g soit 8,76 % S
calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S Cl}_2$ 20 % Cl et 9,01 % S

B) DERIVE 3 - NAPHTALENESULFONYLE

Il s'obtient à chaud en milieu benzénique. Après une cristallisation dans une grande quantité d'alcool, il fournit un produit pulvérulent fondant à 105°, jaunissant à la lumière.

ANALYSE : Subst. 0,4194 g, Ag Cl 0,1566 g soit 9,2 % Cl
 Ba SO_4 0,2637 soit 8,63 % S
calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{S Cl}$ 9,5 % Cl et 8,68 % S

C) ACTION DU N-DIETHYLAMINOSULFOCHLORURE

Sur l'isonitroso-ortho-chlorophénylacétonitrile :

1°) en milieu aqueux on obtient une huile qui refuse de cristalliser même après plusieurs essais de purification.

2°) en milieu benzénique anhydre il n'y a pas de réaction à froid. Même en chauffant à reflux, la majeure partie du dérivé sodé de l'oxime se retrouve inchangée, et la solution benzénique ne laisse qu'un faible résidu huileux imprégné de sulfochlorure.

3°) En maintenant le mélange des réactifs 14 h. à 100° en tube scellé au four électrique, l'odeur de sulfochlorure disparaît mais l'évaporation du benzène laisse encore une huile brunâtre.

L'ISONITROSO-ORTHOCHLOROPHENYLACETONITRILE fondant à 126°, très soluble dans l'éther et très peu dans le benzène, s'obtient comme l'oxime para-chlorée (41). Il est à noter que la transformation du chlorure d'ortho-chlorobenzyle obtenu à partir d'ortho-chlorotoluène en ortho-chlorophénylacétonitrile, ne se fait que très difficilement par traitement à l'ébullition par une solution hydroalcoolique de cyanure de potassium (52).

DERIVES SULFONYLES DE L'ISONITROSOPARABROMOPHENYLACETONITRILE

=====

PREPARATION DE L'OXIME

A notre connaissance, cette oxime n'a pas encore été signalée. Le produit de départ est la paratoluidine qui est transformée par une réaction de SANDMEYER en parabromotoluène. Ce dernier, sous l'action du brome est converti en bromure de parabromobenzyle (53). Le passage au parabromophénylacétonitrile se fait, comme à l'ordinaire, au moyen de cyanure de potassium en solution hydroalcoolique (54).

Le dérivé sodé de l'oxime est préparé par la méthode au nitrite d'amyle comme pour les oximes précédentes. L'oxime libre est libérée en milieu aqueux par l'addition d'acide sulfurique. Cristallisée dans l'eau, elle se présente sous l'aspect de paillettes brillantes fondant à 132-133°.

ANALYSE : Subst. 0,1711 g, N₂ : 19,80 cm³ à 20° sous 730 mm.
soit 12,64 % N;
calculé pour C₈ H₅ O N₂ Br 12,44 % N.

A) LE DERIVE BENZENESULFONYLE

obtenu en milieu aqueux, fond, après cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène, à 151-153°.

B) LE DERIVE PARANITROBENZENESULFONYLE

préparé en milieu hydroacétonique est cristallisé dans le benzène, en présence d'un peu d'alcool pour diminuer la solubilité. Il fond à 193-194°.

ANALYSE : Subst. 0,1595 g, N₂ 14,5 cm³ à 18° sous 745 mm de mercure
soit 10,33 % N;
calculé pour C₁₄ H₈ O₅ N₂ Br S, 10,24 % N.

VI DERIVES SULFONYLES DE L'ISONITROSCOPARANITROPHENYLACETONITRILE

=====

A) DERIVE BENZENESULFONYLE

On introduit peu à peu, en agitant, 2 g de benzenesulfochlorure, ainsi que de la soude caustique 2 N dans une solution hydroacétonique de 2 g d'oxime. Il se produit une légère élévation de température, et il se forme une huile qui se solidifie peu à peu en petits grains jaunes (2,8 g). Après cristallisation dans l'alcool, le dérivé benzenesulfonylé se présente en aiguilles jaunes fondant à 123° (43).

Hydrolyse par la potasse alcoolique. On chauffe à reflux pendant 30 minutes 0,4180 g de benzenesulfonate avec 33,76 cm³ de potasse alcoolique 0,5 N. Après refroidissement, le titrage de potasse non consommée, fait en présence de phénol - phtaléine comme indicateur, nécessite 46,6 cm³ d'acide chlorhydrique 0,2 N.
potasse 0,2 N consommée : 12,8 cm³.
calculé (à raison de 2 molécules de potasse pour une de dérivé benzenesulfonylé) 12,6 cm³.

B) LE DERIVE PARANITROBENZENESULFONYLE

est aussi obtenu par application de la méthode de SCHOTTEN-BAUMANN. Il est assez sensible à l'humidité. Cristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne il fond à 143°, avec légère décomposition.

ANALYSE : (I.G.) Subst. 2,560 mg, KIO_3 0,02 N 0,697 cm³
soit 8,7 % S;
calculé pour $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_7 \text{N}_4 \text{S}$, 8,7 % S.

C) DERIVE PARACHLOROBENZENESULFONYLE

On l'obtient en chauffant 40 minutes à 70°, et en agitant fortement du parachlorobenzènesulfochlorure dans la solution hydroacétonique de l'oxime maintenue alcaline à l'aide de soude caustique diluée. On cristallise dans l'alcool l'abondant précipité formé. Le produit pur fond à 153°.

ANALYSE (I.G.) : Subst. 6,292 mg, CO_2 10,510 mg, soit 45,55 % C;
 H_2O 1,170 mg, soit 2,08 % H;
Subst. 5,850 mg, N_2 : 0,596 cm³ à 24° sous 745 mm
soit 11,49 % N;
calculé pour $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_5 \text{N}_3 \text{Cl S}$, 45,90 % C;
2,19 % H et 11,46 % N.

D) DERIVE N-DIETHYLAMINOSULFONYLE

Il s'obtient facilement en milieu aqueux; il se présente en fines aiguilles, peu solubles dans le benzène, fondant à 148°. Il est coloré en jaune.

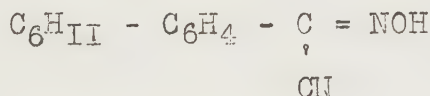
ANALYSE (I.G.) : trouvé 18,03 % N;
calculé pour $\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{O}_5 \text{N}_4 \text{S}$, 17,10 % N.

PREPARATION DE L'ISONITROSOPARANITROPHENYLACETONITRILE

La méthode de ZILBERMANN appliquée au cyanure de paranitrobenzyle préparé selon ROBERTSON-ADAMS (100) et PSCHORR (101) ne nous a donné que de très mauvais rendements, vu les difficultés que nous avons eues pour séparer les produits de réaction. Aussi avons nous préparé cette oxime par nitrosation du nitrile au moyen de chlorure de nitrosyle en solution chloroformique à la température de 75° (43). Cristallisée dans l'eau, l'oxime fond à 168°.

DERIVES SULFONYLES DE L'ISONITROSOPARACYCLOHEXYLPHENYLACETONITRILE

=====



PREPARATION DE L'OXIME

Cette oxime n'est pas encore décrite dans la littérature. L'application de la méthode de ZILBERMANN au cyanure de paracyclohexylbenzyle donne de bons résultats. L'oxime, précipitée de la solution de son dérivé sodé, fond à 121°. Elle est très soluble dans l'alcool, le benzène, mais peu dans la ligroïne à l'ébullition. Cristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne elle fond à 123° et se présente sous forme de grosses aiguilles. Elle ne se dissout que difficilement dans la soude caustique.

ANALYSE (I.G.): Subst. 5,385 mg, CO₂ 14,370 mg soit 72,77 % C;
 Subst. 6,140 mg, H₂O 3,790 mg soit 6,90 % H;
 Subst. 5,838 mg, N₂ 0,634 cm³ à 23° sous 749 mm.
 soit 12,15 % N;
 calculé pour C₁₄ H₁₆ ON₂, 72,40 % C, 7,00 % H
 et 12,53 % N.

Dérivé sodé.

ANALYSE : Subst. 0,1260 g, Na₂ SO₄ 0,0535 g soit 9,31 % Na
 calculé pour C₁₄ H₁₅ ON₂ Na 9,3 % Na.

A) LE DERIVE BENZENESULFONYLE

obtenu en milieu hydroacétonique est un produit blanc, difficilement soluble dans l'alcool, même à chaud. Point de fusion : 140°.

ANALYSE (I.G.): Subst. 6,870 mg, CO₂ 16,510 mg, soit 65,53 % C;
H₂O 3,455 mg, soit 5,62 % H;
Subst. 6,940 mg, CO₂ 2,562 mg, soit 13,4 % O;
Subst. 6,847 mg, N₂ 0,451 cm³ à 24° sous 749 mm.
soit 7,45 % N;
calculé pour C₂₀H₂₀O₃N₂S, 65,21 % C;
5,43 % H; 13,04 % O et 7,60 % N.

B) DERIVE PARACETYLAMINO BENZENE SULFONYLE

2,6 g. de paracétylaminobenzènesulfochlorure sont mis en contact avec une solution hydroacétonique de 2 g. d'oxime, maintenue alcaline par addition de soude caustique.

Après cristallisation dans l'alcool, on obtient 2,2 g. de paracétylaminobenzènesulfonate fondant à 196°.

Il est très sensible à la lumière et à l'humidité.

ANALYSE (I.G.): Subst. 6,930 mg, CO₂ 15,733 mg soit 61,98 % C;
H₂O 3,375 mg soit 5,44 % H;
Subst. 6,764 mg, CO₂ 2,970 mg soit 15,9 % O;
Subst. 5,112 mg, N₂ 0,440 cm³ à 22° sous 745 mm.
soit 9,77 % N;
Subst. 5,526 mg, KIO₃ 0,02 N = 0,792 cm³ soit 7,2 % S;
calculé pour C₂₂H₂₃O₄N₃S, 61,95 % C;
5,40 % H; 15,3 % O; 9,90 % N et 7,50 % S.

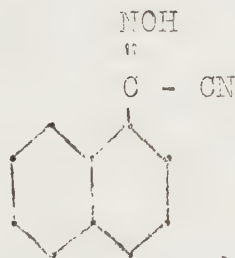
C) DERIVE N-DIETHYLAMINOSULFONYLE

Il est obtenu de façon analogue au N-diéthylaminosulfonate de l'isonitrosoparanitrophénylacétonitrile. Cristallisé dans l'alcool il forme de fines aiguilles incolores fondant à 80°.

ANALYSE (I.G.): Subst. 7,048 mg, CO₂ 15,360 mg soit 59,43 % C;
H₂O 4,430 mg soit 7,03 % H;
Subst. 6,954 mg, CO₂ 2,630 mg soit 13,70 % O;
Subst. 6,598 mg, N₂ : 0,665 cm³ à 25° sous 749,
soit 11,39 % N;
calculé pour C₁₈H₂₅O₃N₃S, 59,50 % C; 6,89 % H;
13,20 % O et 11,57 % N.

II DERIVES SULFONYLES DE L'ISONITROSO - α - NAPHTYLACETONITRILE

=====



ISONITROSO - α - NAPHTYLACETONITRILE - Comme la précédente cette oxime n'est pas décrite dans la littérature. Le nitrile correspondant (55) est préparé à l'aide d' α - chlorométhyl-naphtalène qui est obtenu d'après CAMBRON par action du formaldéhyde et de l'acide chlorhydrique sur le naphthalène (56). Nous avons préparé l'oxime à partir du nitrile au moyen de nitrite d'isoamyle. La réaction est quelquefois lente à température ordinaire; on l'accélère par chauffage au bain-marie. Une partie de l'alcool est distillée; il apparaît par refroidissement de la solution concentrée, un précipité qui est dissous dans l'eau. L'addition d'acide sulfurique 2 N libère généralement une huile qui reprise à l'éther, séchée sur sulfate de sodium se solidifie par évaporation du solvant.

Ce produit est très soluble dans l'alcool. Il fond à 100° après cristallisation dans la ligroïne. Au microscope il se présente sous forme d'aiguilles.

ANALYSE : Subst. 0,1462 g, N₂ 18,2 cm³ à 19° sous 753,5 mm, soit 14,27 % N
calculé pour C₁₂ H₈ ON₂, 14,28 % N.

A) DERIVE BENZENESULFONYLE

Le dérivé sodé de l'isonitroso - α - naphthylacétonitrile chauffé en milieu benzénique avec le benzenesulfochlorure conduit à un composé cristallisable dans un mélange de benzène et de ligroïne et fusible à 176°.

ANALYSE : Subst. 0,2094 g, BaSO₄ 0,1480 g soit 9,72 % S
calculé pour C₁₈ H₁₂ O₃ N₂S, 9,82 % S.

B) DERIVE PARANITROBENZENE SULFONYLE

Ce composé a été préparé en solution hydroacétonique en présence de soude N . On obtient une huile qui se prend rapidement en petits grains peu solubles dans l'alcool, très solubles dans le benzène chaud et pratiquement insolubles dans la ligroïne, même à l'ébullition. Dissous dans un mélange chaud de benzène et de ligroïne le paranitrobenzènesulfonate reprécipite à froid en aiguilles feutrées jaunissant fortement à la lumière. Il fond à 161° avec décomposition et charbonnement.

ANALYSE : Subst. 0,1835 g, BaSO₄ 0,1183 g soit 8,80 % S
calculé pour C₁₈ H₁₁ O₅ N₃ S 8,40 % S.

IX DERIVES SULFONYLES DE L'ISONITROSOCYANACETAMIDE

[illegible]

A) DERIVIVE BENZENESULFONYLE

Nous l'avons obtenu avec un bon rendement en milieu anhydre, en engageant le dérivé sodé ou argentique de l'oxime et le benzènesulfochlorure. La méthode de SCHOTTEN-BAUMANN ne nous a pas donné de bons résultats.

Le benzenesulfonate obtenu est très soluble dans l'alcool chaud et n'en reprécipite à froid que par addition d'eau. Au contraire il est très peu soluble dans le benzène même à l'ébullition. Après cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool absolu, il fond à 161-162° et se présente en fines aiguilles feutrées.

ANALYSE (I.G.): Subst. 6,635 mg, CO₂ 10,425 mg soit 42,85 % C;
H₂O 1,755 mg soit 2,96 % H;
Subst. 6,788 mg, CO₂ 4,790 mg soit 25,7 % C;
Subst. 4,793 mg, N₂: 0,700 cm³ à 24° sous 745 mm
soit 16,47 % N
Subst 7,083 mg, HIO₃ 0,02 N = 2,700 cm³ soit 12,27 % S
calculé pour C₉H₇O₄N₃S: 42,6 % C; 2,77 % H;
25,4 % O; 16,52 % N et 12,6 % S.

B) DERIVE PARACHLOROBENZENESULFONYLE

Ce dérivé est constitué par de fines paillettes incolores fondant à 177°.

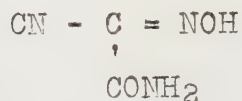
ANALYSE (I.G.): Subst. 5,443 mg, N₂ 0,696 cm³ à 24° sous 745 mm;
soit 14,42 % N;
calculé pour C₉ H₆ O₄ N₃ S Cl 14,60 % N.

C) DERIVE N-DIETHYLAMINOSULFONYLE

Ce composé est préparé en milieu aqueux. On l'obtient en fines aiguilles, solubles dans la plupart des solvants organiques.
Point de fusion : 113°.

ANALYSE (I.C.): Subst. 5,976 mg, N₂ 1,185 cm³ à 25° sous 745 mm
soit 22,28 % N;
Subst. 2,783 mg, KIO₃ 0,04 N 1,102 cm³
soit 12,60 % S
calculé pour C₇ H₁₂ O₄ N₄ S; 22,57 % N et 12,89 % S

L'ISONITROSOCYANACETAMIDE



fusible à 124° se prépare à l'aide de la cyanacétamide (57) (58) par nitrosation vers 0° au moyen de nitrite de sodium et d'acide acétique (44). L'oxime est précipitée par addition d'acide chlorhydrique à la solution très concentrée du dérivé sodé obtenu.

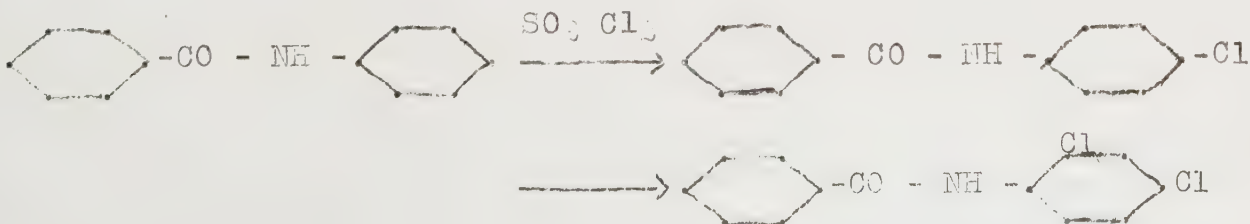
CHAPITRE DEUXIEME

CHLORURATION DE DERIVES CHLOROSULFONYLES DES ISONITROSOARYLACETONITRILES

=====

Notre étude de l'action des sulfochlorures sur les isonitrosoarylacetonitriles devait nous inciter à examiner le comportement du chlorure de sulfuryle vis-à-vis de ces oximes.

Avant d'aborder cette partie de notre travail nous passerons rapidement en revue les différents modes d'action du chlorure de sulfuryle qui se comporte essentiellement comme agent de chloruration et de chlorosulfonylation. Dans la plupart des cas, étant donné sa facile dissociation en chlore et anhydride sulfureux, le chlorure de sulfuryle se comporte comme un agent chlorurant (59) (60). Cette dissociation peut être mise aisément en évidence par l'action de ses vapeurs sur le papier iodoamidonné et par son pouvoir oxydant à l'égard des solutions d'iodure de sodium (61). L'emploi du chlorure de sulfuryle comme agent de chloruration des hydrocarbures (62) des amines (63) et des mercaptans (59) a déjà été décrit. Avec les amides des acides aromatiques, il se fait des produits chlorés dans le noyau : la benzanilide, par chauffage à reflux dans du benzène anhydre avec du chlorure de sulfuryle, est transformée avec un rendement de 90 % en benzoyl-parachloraniline qui peut à son tour subir une chloruration plus poussée (64) (65) (66).



Des brevets récents mentionnent des chlorurations à l'aide du chlorure de sulfuryle en présence de catalyseurs : chloruration de dérivés de naphthols (67) (l'acétyl- 1 naphtol- 2 est transformé en chloro- 4 acétyl- 1 naphtol- 2, par le chlorure de sulfuryle en milieu étheré à 32°, en présence de trichlorure de bismuth) et chloruration de composés aliphatiques en présence de peroxydes organiques (68)

Dernièrement F. BOUQUET et Ch. PAQUOT (69) ont étudié l'addition du chlorure de sulfuryle sur les doubles liaisons éthyléniques. Ils ont observé avec l'oléate de méthyle, dans certaines conditions, une vive réaction avec dégagement de gaz chlorhydrique et sulfureux, conduisant à l'acide dichloro- 9-10 stéarique.

Mais la fixation du groupe $-SO_2Cl$ à l'aide du chlorure de sulfuryle a fait aussi l'objet de recherches. Ce réactif peut donner naissance à des dérivés chlorosulfonylés.

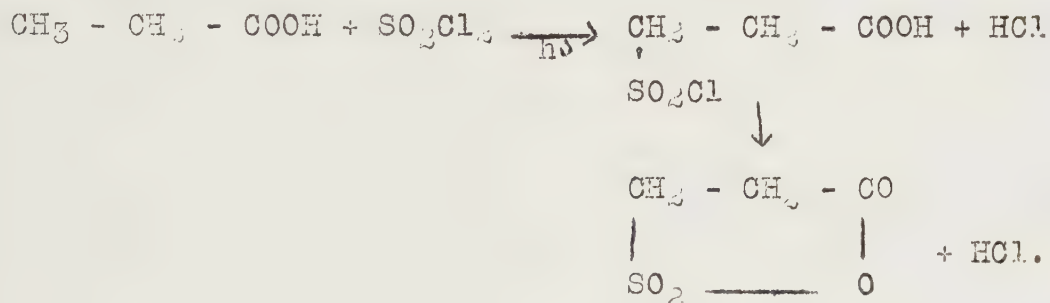
- Les amines conduisent, soit à des chlorures d'acides aminosulfoniques substitués $R_2N - SO_2Cl$, soit à des aminosulfonamides $R_2N - SO_2 - NR_2$ (70) (71).
- Avec les alcools, il se forme des chlorures d'acides alcoylsulfuriques $ROSO_2Cl$ ou des sulfates neutres d'alcoyle $RO - SO_2 OR$ (72); mais ces réactions sont difficiles à réaliser avec les diols (73).
- Quant aux phénols, ils peuvent donner naissance aux chlorures d'acides arylsulfuriques ou chlorosulfates d'aryle $Ar - O - SO_2Cl$ (59). Mais c'est par l'emploi des dérivés sodés des phénols que L. DENIVELLE est arrivé à des résultats intéressants. En effet le chlorure de sulfuryle n'agit sur les phénols libres que comme chlorurant, alors qu'en présence de bases azotées, ou mieux, par action sur les phenates anhydres, il donne les esters aromatiques de la chlorhydrine sulfurique :



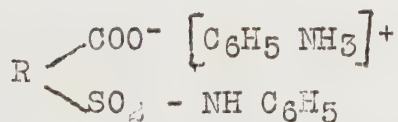
Dans le même ordre d'idées H. BATTEGAY, L. DENIVELLE et J. LEYENCK (74) avaient déjà remarqué qu'on ne pouvait obtenir les N- chlorosulfonylamides et les N- chlorosulfonylsulfonamides qu'en transformant au préalable les amides et les sulfonamides en leurs dérivés métalliques ou organo-métalliques, sur lesquels le chlorure de sulfuryle réagit facilement à basse température.

- Sur les hydrocarbures, la fixation du groupe chlorosulfonyle ne se fait qu'en présence de catalyseurs (62) (75), ou en utilisant au lieu des hydrocarbures, leurs dérivés organohalogéno-métalliques (76) (77). KEARASCHE (76) mentionne l'obtention, en présence de certains catalyseurs (dérivés de mercaptans), mais avec de faibles rendements, des dérivés chlorosulfonylés du cyclohexane, du cyclopentane et du toluène, dérivés, qui, à la distillation sont instables et se décomposent partiellement en anhydride sulfureux et en produits chlorés de ces hydrocarbures. KILBINGER (78) (80) donne un aperçu intéressant

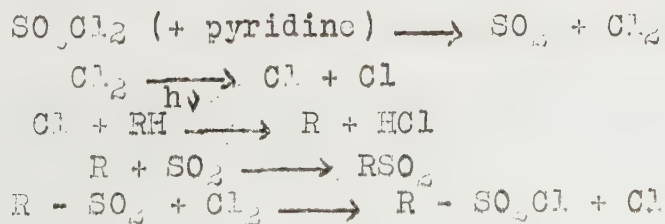
sur l'état actuel de la sulfochloruration dans les combinaisons aliphatiques (paraffines, hydrocarbures cycliques aliphatiques et acides organiques saturés) à l'aide du chlorure de sulfuryle et des mélanges de chlore et de gaz sulfureux. Les acides saturés sont attaqués par le chlorure de sulfuryle (SI) sous l'action de la lumière en donnant, pour les termes inférieurs (acides propionique, isobutyrique et butyrique - l'acide acétique est seulement chloré par ce procédé -) des anhydrides internes d'acides sulfoniques et carboxyliques, dans lesquels les groupes sulfonylés sont en position β ou γ ; ainsi l'acide propionique donne avec un rendement de 53 % l'anhydride cyclique de l'acide propionique sulfoné en position β lorsqu'on opère à l'abri de toute trace d'humidité, d'après le schéma suivant :



Les termes supérieurs des acides saturés conduisent, en présence de quelques gouttes de pyridine comme catalyseur (ou de traces de peroxydes) à des sulfochlorures acides. C'est ce qu'ont observé également F. BOUQUET et Ch. PAQUOT (69) dans le cas de l'acide stéarique et de l'acide dichloro -9-10 stéarique, sans qu'il leur ait été possible de préciser la position du groupe sulfonylé dans la molécule; dans les deux cas, il y a formation de produits soufrés très solubles dans l'eau, ayant un fort pouvoir moussant. Dans le cas des acides valérique, hexahydrobenzoïque et laurique, il y a formation de mélanges d'acides sulfonés isomères qui n'ont pu être séparés; la présence de groupes "chlorosulfonyle" dans les produits (indiquant que la sulfonation s'est faite en positions autres que β et γ) a été mise en évidence par formation, avec l'aniline, de sels d'anilinium de sulfonylanilines carboxylées :

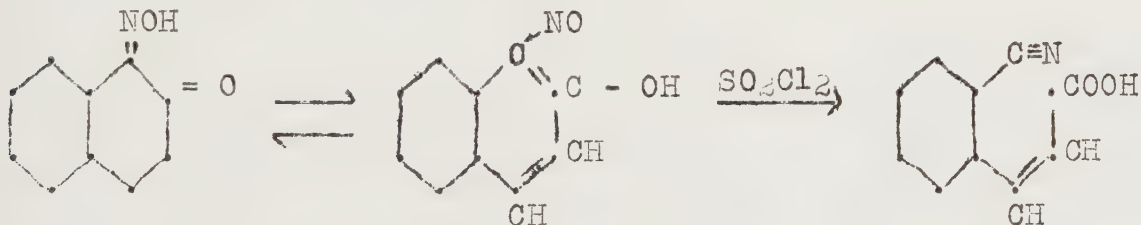


Les schémas suivants proposés pour le mécanisme de la chlorosulfonylation photochimique :



sont confirmés par le fait que le mélange $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ réagit sur les hydrocarbures saturés, sous l'action de la lumière, avec formation de dérivés chlorosulfonylés (84) (83).

En étudiant quelques oximes (benzophénone-oxime, cyclohexanone-oxime ...) nous avons pu remarquer que le chlorure de sulfuryle a déjà à froid une action transposante sur les oximes. WERNER et PIGUET (II) avaient observé, en additionnant du chlorure de sulfuryle à une solution pyridinique d' α - nitroso β - naphthol, une réaction tellement violente, que la masse était projetée en dehors du ballon. En opérant en milieu très dilué, et en refroidissant ou mieux en employant le chlorure de sulfuryle dans l'éther sec, et en l'ajoutant goutte à goutte à une solution refroidie de nitrosonaphthol dans la pyridine, ils ont obtenu l'acide o-cyano-cinnamique :



Comme autre propriété du chlorure de sulfuryle, il faut noter son pouvoir déshydratant (84) : Avec les sels de certains acides, tels que le benzoate ou l'acétate de sodium, il donne l'anhydride d'acide correspondant, à côté du chlorure d'acide (Voir aussi (85)). Il en est de même avec le phénylacétate de sodium. D'autre part, en distillant du chlorure de sulfuryle sur du benzamide, on isole des traces de benzonitrile formé par déshydratation de cette dernière.

Nous avons eu en vue l'étude de la préparation et des propriétés de dérivés chlorosulfonylés d'oximes. Pour préparer de tels composés, il semblait logique de s'adresser à des oximes difficilement transposables et de choisir des conditions propres à éviter des transpositions, c'est à dire capter les produits acides pouvant prendre naissance. Pour cela nous avons essayé d'opérer en présence de bases tertiaires, telles que les bases pyridiques susceptibles de capter le gaz chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, soit encore de remplacer l'oxime par son dérivé sodé en milieu anhydre, les dérivés sodés ou argentiques des oximes, possédant un atome de métal plus réactif vis-à-vis des atomes de chlore, que l'atome d'hydrogène oximique. C'est ce dernier processus indiqué par R. PERROT (43) pour l'obtention de dérivés sulfonylés d'oximes, qui nous a donné des résultats intéressants dans quelques cas.

Nous avons utilisé dans cette étude, comme produits de départ, les isonitrosoarylacétonitriles qui nous ont donné avec les sulfochlorures, des dérivés très stables.

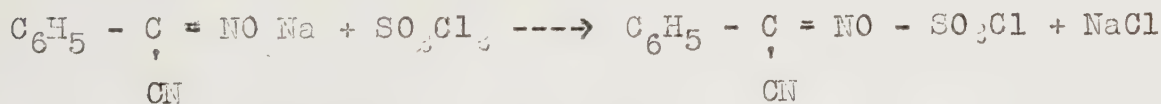
Le dérivé chlorosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile a déjà été isolé incidemment par R. PERROT qui l'a signalé comme dérivé caractéristique de cette oxime (43).

Nous avons cherché à mettre au point un procédé nous permettant d'obtenir ce dérivé avec un bon rendement.

a) Nous avons essayé de mettre en contact l'oxime dissoute dans de la pyridine anhydre, avec une solution toluénique, refroidie, de chlorure de sulfuryle. Dans ce cas, c'est alors le chlorure de N-chlorosulfonyl-pyridinium, se formant toutes les fois que le chlorure de sulfuryle se trouve en présence de pyridine à basse température (59), qui réagit sur l'oxime. Cette méthode qui avait permis à L. DENIVILLE, dans le cas du phénol, d'isoler de petites quantités de chlorosulfate de phényle ne nous a pas donné de résultats satisfaisants : la majeure partie de l'oxime se retrouve inchangée en fin d'opération, de même qu'en utilisant à la place de l'oxime, son dérivé sodé finement pulvérisé.

b) Nous avons alors fait réagir le chlorure de sulfuryle dilué par un peu de benzène anhydre sur la suspension du dérivé sodé de l'oxime dans du benzène. La réaction est exothermique. Il est nécessaire d'éviter une élévation de la température. D'autre part, au cours de l'évaporation du benzène, toujours assez longue, le chlorosulfate risque d'être hydrolysé, et souillé d'oxime. L'emploi de chlorure de méthylène comme milieu réactionnel conduit généralement à un produit pâteux, difficile à cristalliser.

c) La méthode qui nous a donné de bons résultats, consiste à mouliner ensemble dans de l'éther anhydre, au broyeur à boulets, le dérivé sodé de l'oxime avec un léger défaut de chlorure de sulfuryle par rapport à la quantité calculée pendant environ 45 minutes. Le tout est alors versé sur de la glace, et l'éther est évaporé sous basse pression ou par passage d'un courant de gaz carbonique. Le rendement atteint quelquefois 90 % en produit brut. La réaction peut se représenter par le schéma suivant :



Cette méthode appliquée aux isonitroso- parachloro-, orthochloro- et parabromo-phénylacétonitrile nous a permis d'obtenir les dérivés chlorosulfonylés correspondants. Dans le cas de l'isonitroso- paratolylacétonitrile, le dérivé chlorosulfonylé n'a pu être cristallisé. Quant à celui de l'isonitroso- naphtylacétonitrile, nous n'avons pu l'atteindre à cause de son instabilité. Avec les oximes paranitrée, métachlorée et paracyclohexylée, que ce soit en milieu benzénique, éthéré ou dans des solvants chlorés, avec les dérivés sodés ou argentiques, le produit défini isolé en fin d'opération n'était autre que l'oxime initiale.

Remarque.: A titre de comparaison nous avons examiné le comportement de l'isonitrosocyclohexanecétamide. Les essais tentés nous ont montré que le dérivé sodé de cette oxime reste inchangé même par un contact de 5 heures en milieu benzénique avec du chlorure de

PARTIE EXPERIMENTALE

ACTION Du CHLORURE DE SULFURYLE

SUR L'ISONITROSOPHENYLACETONITRILE EN MILIEU PYRIDINIQUE

=====

4,5 g de chlorure de sulfuryle (soit un léger défaut par rapport à l'oxime) dissous dans 25 cm³ de toluène sec sont refroidis à -10° dans un mélange de glace et de sel. On y introduit par petites fractions et en agitant, une solution de 7 g d'isonitrosophénylacétonitrile dans de la pyridine ou de l' α -picoline. Le mélange jaunit et prend l'aspect d'une bouillie épaisse par suite de la formation du chlorure de N-chlorosulfonyl-pyridinium $C_5H_5 N^+ SO_2 Cl$.

$SO_2 Cl$ (59). La température est maintenue vers -3°. On agite encore 45 minutes après l'addition des réactifs. Le mélange ne se clarifiant pas par agitation, on l'essore rapidement (il est très hygroscopique) et on lave le filtrat jaune, qui sent fortement la pyridine, à l'eau glacée jusqu'à élimination de toutes traces de chlorure de sulfuryle. Puis on lave à l'acide chlorhydrique dilué. Il se fait alors un abondant précipité floconneux, blanc qui n'est autre que l'oxime de départ (4 g.). Une certaine quantité reste encore dissoute dans le toluène. La solution toluénique finalement séchée sur chlorure de calcium ne donne qu'une très faible réaction, et un léger précipité par agitation avec de la cyclohexylamine (v. chapitre III). Cela prouve que l'oxime est restée pratiquement inaltérée.

ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE SUR LE DERIVE SODE

DE L'ISONITROSOPHENYLACETONITRILE EN MILIEU PYRIDINIQUE

=====

1 g de dérivé sodé de l'isonitrosophénylacétonitrile finement broyé dans 5 cm³ de bases pyridiques anhydres est refroidi dans un mélange réfrigérant. On y introduit peu à peu 0,8 g de chlorure de sulfuryle, en agitant et en refroidissant. Le mélange paraît homogène et est coloré en jaune. On abandonne quelques heures à 0°, puis on verse sur de la glace et acidifie en évitant tout échauffement. Il apparaît une huile qui se solidifie peu à peu lorsqu'on l'agite avec une solution diluée d'acide qui la débarrasse de la pyridine. Ce produit séché sur de la porcelaine poreuse est constitué par l'oxime initiale (0,8 g).

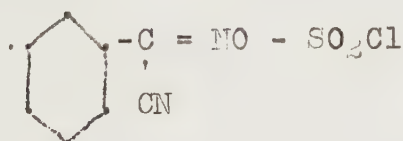
ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE SUR LES DERIVES SODES DES

OXIMES DES NITRILES α - CETONIQUES

EN MILIEU ANHYDRE

=====

I PREPARATION DU CHLOROSULFONYLISONITROSOPHENYLACETONITRILE



A) 30 g de dérivé sodé de l'oxime (0,16 mol.) sont mis en suspension dans 100 cm³ d'éther anhydre à l'aide d'un broyeur à boulets, puis introduits dans un ballon à trois tubulures de 150 cm³, qui est refroidi par de la glace. On fait couler goutte à goutte 30 g de chlorure de sulfuryle (0,30 mol.) dilué par un peu d'éther, en agitant fortement. Le liquide se colore en jaune vif au fur et à mesure de l'addition, en même temps que le dérivé sodé semble disparaître pour faire place à une légère suspension de chlorure de sodium. Pendant toute l'addition, on veille à ce que la température ne dépasse pas 10°. La solution étherée est ensuite versée dans l'eau glacée, lavée à fond pour éliminer les dernières traces de chlorure de sulfuryle, et après agitation sur du sulfate de sodium, l'éther est évaporé à l'air libre. Nous obtenons ainsi 36 g de produit brut.

Pour le purifier nous le dissolvons dans 500 cm³ environ d'alcool à 96 %, où il est très soluble; on refroidit dans la glace en agitant; on voit apparaître alors quelques beaux cristaux incolores. La précipitation est rendue complète par une très lente addition d'eau distillée. L'épais précipité blanc, cristallin, ainsi obtenu, essoré, séché sur porcelaine poreuse représente 30 g (0,12 molg) d'un produit d'aspect pulvérulent et d'odeur âcre, fondant à -5°. Au microscope il se présente en petits cristaux brisés et agglomérés. Le rendement atteint 69 % par rapport au poids de dérivé sodé de l'oxime mis en oeuvre.

REMARQUE : Si au cours de l'addition du chlorure de sulfuryle, on n'a pas soin de refroidir suffisamment, la température monte rapidement jusqu'au point d'ébullition de l'éther et le rendement diminue considérablement.

B) Une préparation beaucoup plus rapide, et qui conduit à de bons rendements, consiste à introduire simultanément dans le broyeur à boulets le dérivé sodé de l'oxime, l'éther et le chlorure de sulfuryle, par exemple 15 g de dérivé sodé, 60 cm³ d'éther anhydre et 14 g de chlorure de sulfuryle. Le tout est mouliné pendant 45 minutes, puis versé dans de l'eau glacée. La solution étherée décantée, est lavée à l'eau glacée et l'éther est chassé à basse température soit en faisant barboter un courant de gaz inerte (gaz carbonique) dans le récipient contenant la solution étherée, de l'eau et de la glace, ou sous pression réduite. Le chlorosulfate est ainsi obtenu en grumeaux plus ou moins spongieux qui durcissent rapidement; on l'essore, l'étale sur une assiette poreuse, le laisse 24 heures dans le vide et le cristallise dans l'alcool. Nous obtenons ainsi des rendements de 80 à 90 %.

Il est à remarquer que les rendements sont bien supérieurs en introduisant le chlorure de sulfuryle initialement qu'en le versant dans le moulin seulement après broyage. En effet dans le premier cas, la réaction doit se faire lentement au fur et à mesure que le sel est broyé, ce qui évite une forte élévation de température.

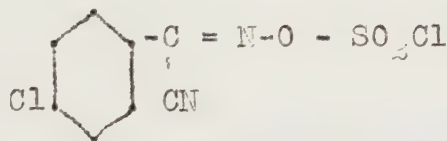
C) Si le dédoublement entre le dérivé sodé de l'oxime et le chlorure de sulfuryle est fait en milieu benzénique, la réaction est beaucoup plus délicate, et les rendements inférieurs. D'autre part, si la température s'élève un peu, le produit apparaît sous forme d'une huile jaune-brun qui peut cristalliser par abandon à basse température, mais qui est fréquemment hydrolysée et régénère l'oxime de départ. Nous avons remarqué aussi, en employant le benzène comme milieu réactionnel qu'une grande partie du dérivé sodé ne réagit pas : l'insoluble est constitué, à côté de chlorure de sodium, en majeure partie par du dérivé sodé de l'oxime qui régénère l'isonitrosophenylacétonitrile par dissolution dans l'eau et acidification. Nous utilisions alors un excès de chlorure de sulfuryle atteignant jusqu'à 100 % par rapport au dérivé sodé de l'oxime, et versions ensuite le liquide réactionnel sur de la glace. Mais les rendements restaient encore très mauvais, et le produit

chargé d'impuretés était très difficile à cristalliser. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de produits chlorés, cependant les dosages de chlore effectués sur les produits de la réaction donnaient généralement des chiffres de 5 à 6 % supérieurs à la théorie.

D) Nous avons aussi essayé de préparer le dérivé chlorosulfonylé dans le chlorure de méthylène anhydre (P.E. = 41°) mais ce solvant est plus difficile à éliminer que l'éther du fait de son insolubilité dans l'eau, et le dérivé chlorosulfonylé est obtenu à l'état pâteux.

Il est absolument indispensable d'avoir dans tous les cas un dérivé sodé anhydre et ne contenant pas d'excès de soude, ce que nous vérifions chaque fois par un dosage du sodium à l'état de sulfate de sodium.

II CHLOROSULFONYLISONITROSOPARACHLOROPHENYLACETONITRILE



Le procédé employé est analogue au premier que nous avons décrit pour la préparation du chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile. On note au cours de l'addition du chlorure de sulfuryle une nette élévation de la température et une coloration du liquide en jaune. Aussi est-il nécessaire de refroidir par de la glace. Avec 8 g de dérivé sodé de l'isonitrosoparachlorophénylacétonitrile mouliné dans 80 cm³ d'éther anhydre et 7,5 g de chlorure de sulfuryle (quantité calculée : 5,3 g) on obtient par évaporation à l'air de la solution étherée, 9 g de produit brut cristallisé en grandes aiguilles, fondant vers 56°. Dans d'autres essais où nous avons chassé l'éther en faisant barboter un courant d'air dans l'eau glacée, le rendement a été supérieur et le produit obtenu plus pur PF : 65°.

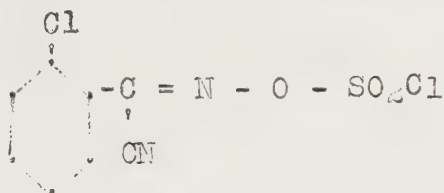
La cristallisation se fait aussi dans l'alcool à 96 %, mais l'addition d'eau n'est pas nécessaire pour obtenir une précipitation totale. Après deux cristallisations et séchage sous vide à 50°, le chlorosulfonylisonitrosoparachlorophénylacétonitrile fond à 77°, mais il est encore légèrement crème. Il se présente sous forme de paillettes d'odeur plus âcre que celle du dérivé précédemment décrit. Un essai de préparation en milieu benzénique nous a conduit à un produit huileux qui se solidifie à la longue, mais donne de nouveau une huile à la cristallisation.

ANALYSE : Subst. 5,108 mg, N₂ 0,458 cm³ à 26° sous 753 mm, soit 10,14 % N;
 Subst. 6,930 mg, CO₂ 3,406 mg soit 17,9 % C;
 Subst. 0,1462 g, Ag NO₃ 0,1 absorbé 10,35 cm³, soit 25,35 % Cl;
 calculé pour C₈ H₆ O₃ N₂ Cl₂ : 5, 10,03 % N; 17,30 % C

Le dérivé sodé de l'oxime de départ a été préparé en dissolvant l'oxime dans de la soude caustique jusqu'à alcalinité à la phénolphthaleïne, et en évaporant cette solution au bain-marie. On sèche ensuite sous vide à 80-90° pendant 9 h. pour chasser l'eau de cristallisation (le sel obtenu en solution aqueuse cristallisant avec 4H₂O.)

ANALYSE : Subst. 0,2579 g, Na₂SO₄ 0,0299 g, soit 11,28 % Na;
calculé pour C₈ H₄ O N₂ Cl Na 11,30 % Na.

III CHLOROSULFONYLISONITROSO-ORTHOCHLOROPHENYLACETONITRILE



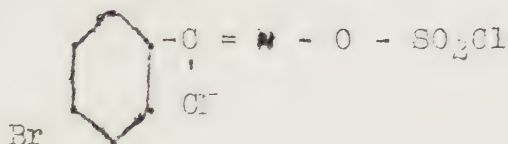
Ce dérivé a été préparé de la même façon que son isomère chloré en para. 5 g de dérivé sodé de l'isonitroso-o-chlorophénylacetonitrile sont broyés dans 30 cm³ d'éther anhydre. On introduit dans cette suspension refroidie à -10°, 5,5 g de chlorure de sulfuryle dilué par de l'éther, soit un excès de 40 %. Il n'y a pas de coloration. Il se fait un précipité blanc constitué par du chlorosulfate et du chlorure de sodium. Le filtrat est versé dans l'eau glacée et on chasse l'éther en faisant barboter un courant d'air. On obtient ainsi des grumeaux blancs (4,8 g) jaunissant rapidement à la lumière et fondant à 40-45°. Ce composé est cristallisé dans un grand volume d'alcool d'où il reprécipite par addition d'eau sous la forme d'un solide blanc pulvérulent de point de fusion 48°. Il brunit et se décompose vers 115°.

Dans les premiers essais nous obtenions par évaporation de la solution étherée un résidu formé en majeure partie d'oxime régénérée.

En opérant dans du tétrachlorure de carbone, ce chlorosulfate se fait avec un rendement bien inférieur, la plus grande partie apparaissant sous forme d'une huile. En milieu benzénique nous retrouvons l'oxime en fin d'opération.

ANALYSE : Subst. 0,1952 g, N₂ 18,2 cm³ à 24° sous 746 mm, soit 10,36%
Subst. 5,093 mg, N₂ 0,455 cm³ à 27° sous 755 mm,
soit 10,10 % N;
Subst. 0,1467 g, Ag NO₃ 0,1 N absorbé 10,48 cm³,
soit 25,36 % Cl;
Subst. 24,94 mg, Ag NO₃ 0,02 N 8,84 cm³, soit 25,20 % Cl;
Subst. 8,230 mg, HIO₃ 0,01 N 2,787 cm³, soit 10,9 % S.
calculé pour C₈ H₄ O₃ N₂ Cl₂ S, 10,03 % N, 25,44 % Cl
et 11,46 % S.

IV CHLOROSULFONYLISONITROSOPARATOLYLACETONITRILE



Ce composé est préparé comme le composé chloré correspondant en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur une suspension étherée de dérivé sodé préalablement séché dans le vide à 100°. Le liquide est coloré en jaune dès qu'on ajoute le chlorure de sulfuryle. Après broyage, on verse le produit de réaction sur de la glace, élimine l'éther par un courant de gaz carbonique et lave plusieurs fois à l'eau glacée le produit solide obtenu, (1,3 g en utilisant 2 g de dérivé sodé de l'oxime). On le dissout dans l'alcool et le reprecipite par addition ménagée d'eau. Il fond à 53°, et donne lieu à une libération instantanée d'iode par contact avec une solution acétonique d'iodure de sodium.

ANALYSE (hydrolyse): Subst. 0,1360 g, Ag NO₃ 0,1 N: 4,30 cm³
soit 11,22 % Cl
calculé pour C₆ H₄ O₃ N₂ S Cl Br : 10,97 % Cl.

V CHLOROSULFONYLISONITROSOPARATOLYLACETONITRILE

Nous avons essayé de préparer ce dérivé par les méthodes qui donnent les meilleurs résultats dans les autres cas.

Malgré les précautions particulières que nous avons prises pour éviter toute élévation de température au cours de l'addition du chlorure de sulfuryle, en milieu étheré comme en milieu benzénique, nous avons toujours obtenu une huile jaune qui ne se solidifie pas, même après plusieurs jours d'abandon à la glacière. Lorsque l'excès de chlorure de sulfuryle a été éliminé totalement par lavages répétés, l'analyse qualitative décèle dans cette huile du chlore et du soufre. D'autre part elle possède nettement l'odeur âcre caractéristique des dérivés chlorosulfonylés d'oximes.

Le rapport des teneurs en soufre et en chlore permet d'admettre que nous nous trouvons en présence de chlorosulfonylisonitrosoparatolylacétonitrile, hypothèse pleinement confirmée par l'attitude réactionnelle du composé en question : formation quantitative de dicyclohexylsulfonamide (P.F. 156°) avec la cyclohexylamine en solution benzénique, libération d'iode et abondant dégagement de gaz sulfureux par contact avec l'iodure de sodium à sec (voir chapitre III)

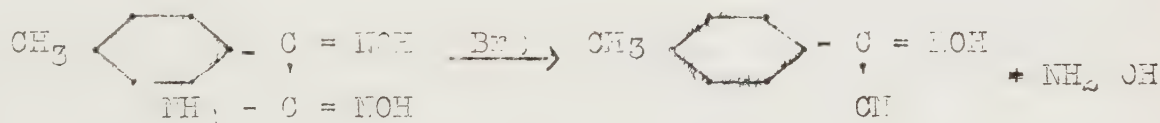
ANALYSE : Subst. 0,2894 g, Ba SO₄ 0,1327 g, soit 6,30 % S
 Ag Cl 0,0750 g, soit 6,44 % Cl
 Rapport $\frac{S}{Cl} = 0,98$

calculé pour C₉ H₃ O₃ N₂ Cl S, 12,4 % S et 13,75 % Cl
 soit un rapport $\frac{S}{Cl}$ de 0,90.

Cette huile mise en tube scellé brunit et s'épaissit au bout d'un certain temps, et il apparait de petites quantités de gaz chlorhydrique et sulfureux.

ISONITROSOPIRATOLYLACETONITRILE - Le paratolylacétonitrile est préparé à l'aide de chlorure de paraxyle qui a été obtenu par une chloruration du toluène selon la méthode de BLANC (86). La nitrosation selon la méthode de ZIMMERMANN appliquée à ce nitrile nous a conduit à l'oxime avec un rendement de 25 %. Après cristallisation dans un grand volume d'eau, elle fond à 112°. Cristallisée dans le mélange de benzène et de ligroïne, elle fond à 116°.

Cette oxime est mentionnée par PONZIO (87) qui l'a obtenue à partir de l'oxime de la paratolylformamidoxime, par scission d'une molécule d'hydroxylamine, au moyen de brome en solution d'acide sulfurique dilué :



Quand on précipite l'oxime de la solution aqueuse de son dérivé sodé obtenu comme dans les cas précédents, elle apparait généralement sous forme d'huile difficile à cristalliser.

ANALYSE : Subst. 0,1401 g, Na₂SO₄ 0,0532 g, soit 11,31 % Na
 calculé pour C₉ H₇ O N₂ Na, 13,63 % Na.

VI ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE

sur le dérivé sodé de l'ISONITROSO - NAPHTYLACETONITRILE

Ce dérivé sodé réagit beaucoup plus vivement que les précédents avec le chlorure de sulfuryle. Que ce soit en milieu benzénique, éthère ou de tétrachlorure de carbone, nous observons toujours une très forte élévation de température.

A) En milieu benzénique par addition de chlorure de sulfuryle le dérivé sodé disparaît, le liquide devient brun et l'évaporation sous vide laisse une huile brune très visqueuse renfermant du soufre et du chlore.

ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE : 6 g. de dérivé sodé (1 molg) sont broyés dans 30 cm³ d'éther anhydre et refroidis (5°) dans un mélange réfrigérant. On y introduit lentement une solution étherée froide de 6 g ($\frac{1}{2}$ molg) de chlorure de sulfuryle (quantité calculée : 3,8g). On agite le liquide dans un petit ballon tubulé maintenu dans la glace, puis le verse dans l'eau glacée. On lave la couche étherée et chasse le solvant sous pression réduite : Il apparaît un solide jaune en grumeaux, fondant à 90° ne renfermant ni chlore, ni soufre, constitué par la variété de bas point de fusion de l'oxime.

En milieu benzénique une partie du dérivé sodé se retrouve inchangée, l'autre est hydrolysée.

En opérant dans le chlorure de méthylène, on obtient un résidu visqueux et l'oxime est régénérée partiellement.

Nous avons essayé de remplacer le dérivé sodé par le dérivé argentique. Là encore, l'oxime se retrouvait à l'état pâteux.

Le dérivé argentique a été préparé en ajoutant à une solution concentrée du dérivé sodé la quantité théorique de nitrate d'argent dissous dans le minimum d'eau. La poudre jaune très dense qui se précipite est essorée, lavée et séchée sous pression réduite à 100°.

ANALYSE : Subst. 0,2776 g, SCN NH₄ 0,119,64 cm³, soit 37,4 % Ag, calculé pour C₈ H₄ N₃ O₃ Ag 36,2 % Ag.

VIII ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE SUR LES DERIVES

SODE ET ARGENTIQUE DE L'ISONITROBOOXYACETALIDE

A température ordinaire, on n'observe aucune réaction. Le dérivé sodé reste inchangé. Nous avons alors opéré à 60°, en tube scellé, puis à 80-90° : 2 g de dérivé sodé sont laissés en contact dans 25 cm³ de benzène avec 1,7 g de chlorure de sulfuryle en tube scellé à 90° pendant 5 h. Le benzène jaunit, mais il n'y a pas de changement apparent du solide; le résidu est constitué par 1,6 g de dérivé sodé inaltéré.

CHAPITRE TROISIEME

REACTIVITE DES DERIVES CHLOROSULFONYLES

DES

ISONITROSOARYLACETONITRILES

=====

Nous avons consacré ce chapitre à l'étude des propriétés et de la réactivité des dérivés chlorosulfonylés des isonitrosoarylacétonitriles, en examinant successivement leur comportement à la lumière, à la chaleur, à l'hydrolyse, leur action sur les amines et leur pouvoir oxydant vis-à-vis de l'iodure de sodium.

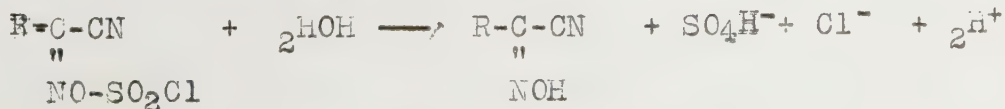
Action de la lumière et de la chaleur.

Les dérivés chlorosulfonylés des oxines, que nous avons obtenus, cristallisés dans l'alcool et maintenus dans le vide, se conservent sans altération, à l'abri de la lumière. Les produits non complètement débarrassés d'alcool s'altèrent peu à peu et prennent une odeur aldéhydrique: cette légère décomposition se manifeste très rapidement pour les chlorosulfates obtenus à l'état pâteux et qui ont durci par la suite. C'est particulièrement le cas pour le dérivé de l'isonitrosoparatolylacétonitrile qui libère des traces de gaz chlorhydrique et sulfureux.

Les dérivés chlorosulfonylés des isonitrosoarylacétonitriles sont peu résistants vis-à-vis de la chaleur. Des 120-150° le chlorosulfate de la benzocyanaldoxime se décompose avec départ de gaz sulfureux, d'acide chlorhydrique et de gaz carbonique, en laissant un résidu charbonneux dans lequel on ne peut plus identifier l'oxime.

Hydrolyse.

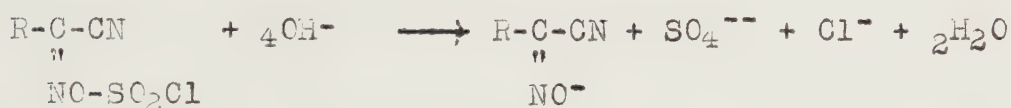
Nous avons observé que les chlorosulfates abandonnés à l'air humide sont plus ou moins rapidement altérés en devenant légèrement acides. En présence d'eau, à chaud, ils subissent une hydrolyse dont la vitesse croît avec la température, hydrolyse d'autant plus rapide que le milieu est plus homogène, condition réalisée par exemple en milieu hydroalcoolique. Il y a alors libération d'oxime correspondant et d'acides sulfurique et chlorhydrique suivant le schéma :



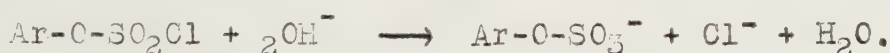
Dans des conditions analogues, les chlorosulfates d'aryle donnent naissance à du phénol (59) selon l'équation :



L'hydrolyse en milieu alcalin peut être représentée par l'équation :

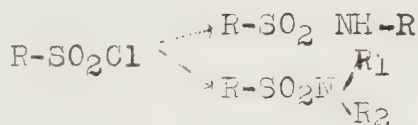


alors que dans le cas des chlorosulfates d'aryle, il se forme les sels alcalins des acides arylsulfuriques stables :



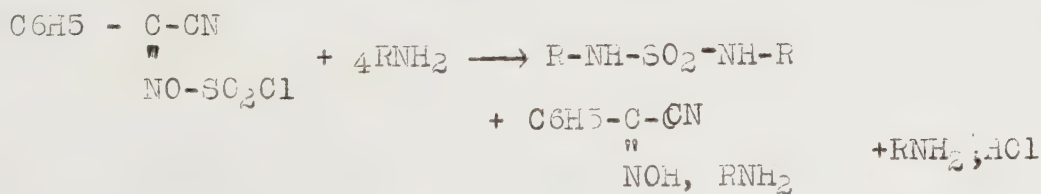
Action des Amines.

Les dérivés chlorosulfonylés où le groupe chlorosulfonylé est lié à un atome de carbone (88) (89) ou d'azote (dans les amines secondaires aliphatiques (70) (90) et dans les acylamines (74) (91) donnent généralement naissance avec les amines primaires et secondaires à des composés du genre sulfonamides :



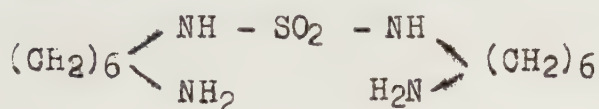
D'autre part, le chlorure de sulfuryle transforme à basse température les amines primaires aromatiques en aminosulfonamides arylés (92).

Amines primaires: Comme dans le cas des chlorosulfates d'aryle (93) nous avons obtenu avec les chlorosulfates d'oximes, dans leurs réactions avec les amines primaires aliphatiques et cyclaniques des aminosulfonamides suivant le schéma général :

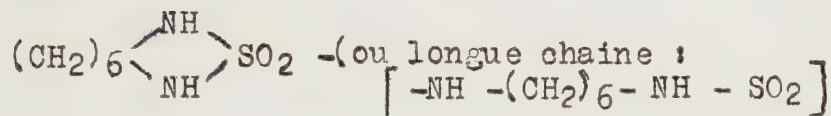


C'est la réaction que nous avons observée avec la butylamine, la cyclohexylamine et la benzylamine.

Nous avons examiné le cas d'une diamine primaire :
l'hexaméthylènediamine qui conduit à l'aminosulfonamide :

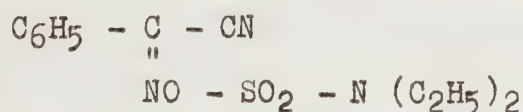


lorsque l'amine est en excès et au sulfonamide cyclique :

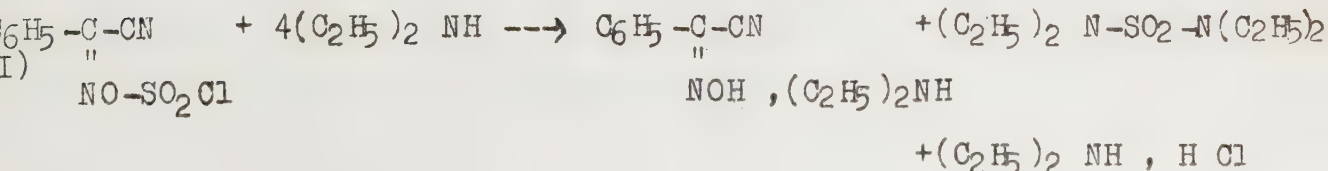
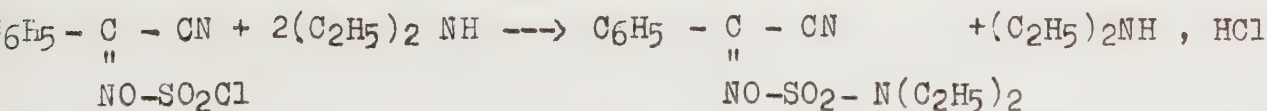


lorsqu'on opère en présence d'un défaut d'amine. Ce dernier composé est obtenu également par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'hexaméthylènediamine.

o) Amines secondaires - Parmi les amines secondaires étudiées, la diéthylamine s'est comportée de façon particulière : Nous avons additionné à température ordinaire une solution benzénique de chlorosulfate d'isonitrosophénylacétonitrile à une solution benzénique de diéthylamine, renfermant 4 molécules de base par molécule de chlorosulfate, en vue de préparer le diéthylaminodiéthylsulfonamide (70), puisque jusque là nos essais avec les amines primaires aliphatiques ou cyclaniques nous avaient conduits quantitativement aux aminosulfonamides correspondants. Ce diéthylaminodiéthylsulfonamide est d'ailleurs obtenu par L.DENIVELLE par action du chlorosulfate de phényle sur la diéthylamine vers 80° en milieu benzénique (59). Nous avons pu isoler après une réaction assez vive, à côté de chlorhydrate de diéthylamine et d'oxime salifiée par l'amine le dérivé diéthylaminosulfonylé :

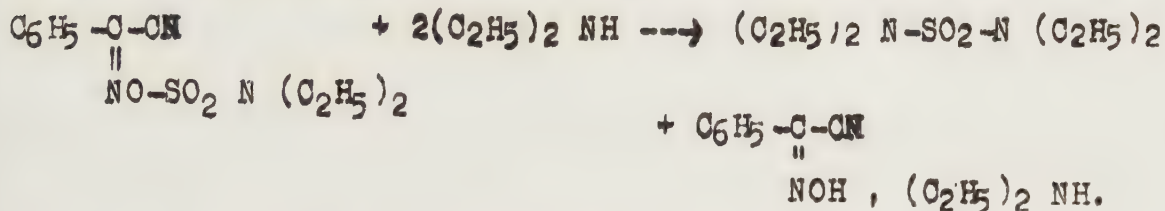


que nous avons identifié avec le composé obtenu par action du diéthylaminosulfochlorure sur l'oxime en milieu alcalin. Les deux schémas réactionnels suivants peuvent être envisagés :



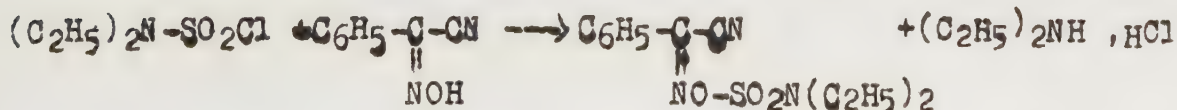
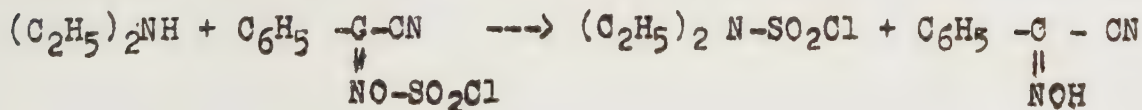
Nous n'avons pas obtenu le dérivé diéthylaminosulfonylé de la benzocyanaldoxime d'une façon quantitative et, d'autre part, nous isolons de l'oxime par acidification des solutions aqueuses de lavage.

Des essais au cours desquels nous avons titré l'excès d'amine, ont conduit à des résultats intermédiaires entre les quantités d'amine consommées dans les réactions (I) et (II). On pourrait donc supposer que ces réactions ont lieu simultanément, la première d'entre elles correspondrait à un stade intermédiaire ou suivi ultérieurement de la transformation suivante :



Mais les essais de dédoublement du dérivé diéthylaminosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile par la diéthylamine, que nous avons faits en milieu benzénique ou alcoolique à 110° en tube scellé ne nous ont donné que des produits goudronneux de résolution difficile. Il faut donc abandonner l'éventualité de la dernière réaction citée. D'ailleurs les dosages de l'excès d'amine montrent qu'il y a formation du dérivé diéthylaminosulfonylé de l'oxime seulement à chaud, tandis qu'à froid la quantité d'amine consommée est toujours de 4 molécules pour une de chlorosulfate.

On pourrait encore supposer la formation de diéthylaminosulfochlorure qui réagirait sur l'oxime formée dans la même réaction pour conduire en milieu anhydre au dérivé N-diéthylaminosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile :



Le diéthylaminosulfochlorure prend naissance à basse température dans l'action des chlorosulfates d'aryle sur la diéthylamine (59). Mais nous n'avons pu isoler ni ce N-diéthylaminosulfochlorure, ni l'aminosulfonamide.

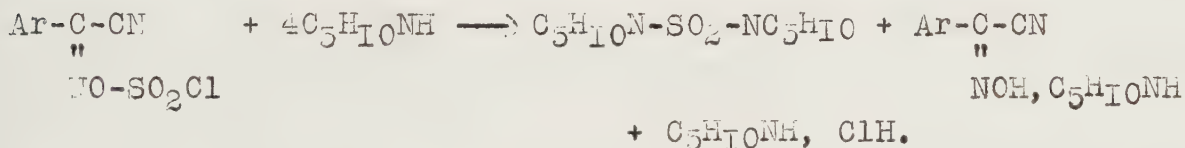
Avec la dipropylamine, le dosage de l'amine consommée permet d'admettre la formation de dérivé dipropylaminosulfonylé de l'oxime :



$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ quoique nous n'ayons pas été en possession de suffisamment de dipropylamine pour pouvoir isoler ces composés.

Avec la dibutylamine, de même qu'avec la dicyclohexylamine, nous n'observons, comme dans le cas des amines primaires précédemment envisagées que la formation d'aminosulfonamide, comme le montre le titrage de la quantité d'amine entrée en réaction.

La pipéridine se comporte elle aussi comme les amines primaires et fournit quantitativement par action sur du chlorosulfate d'oxime la "sulfopipéridide" de TCHL et FRAMM (94) :



Cette "sulfopipéridide" fusible à 92° a déjà été préparée par ces deux auteurs par action du chlorure de sulfuryle sur la pipéridine. Elle est obtenue également en mettant en contact le chlorosulfate de phényle avec la pipéridine à température ordinaire (59), tandis qu'à basse température en opérant avec un défaut de pipéridine, il se forme la N-chlorosulfonylpipéridine.

Dans le cas de nos dérivés chlorosulfonylés d'oximes, nous n'avons jamais pu déceler cette formation intermédiaire de dérivés chlorosulfonylés d'amines.

3°) Amine tertiaire. - Dans le cas de la pyridine il se forme un produit d'addition, en proportions équimoléculaires, de la base et du chlorosulfate d'isonitrosophénylacétonitrile, produit extrêmement sensible à l'humidité, ce qui en rend l'analyse très délicate.

Pouvoir oxydant - Action de l'iodure de sodium.

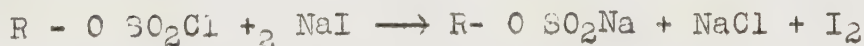
En étudiant l'action des dérivés chlorosulfonylés des isonitrosoarylacétonitriles sur l'iodure de sodium, nous avons observé une libération instantanée d'iode, en même temps qu'un échauffement et un abondant dégagement de gaz sulfureux. Ce phénomène s'observe avec l'iodure de sodium sec, et même avec une solution aqueuse très concentrée de ce sel. La mise en liberté d'iode est immédiate également dans une solution acétonique d'iodure de sodium.

Il n'est pas possible de titrer directement cet iode libéré à l'aide du thiosulfate: en effet, par addition d'eau, il y a décoloration de la solution qui devient acide et renferme, à côté de l'oxydée, des ions chlorure.

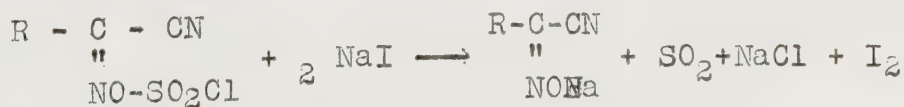
Avec le chlorure de sulfuryle nous observons un phénomène analogue; ses vapeurs colorent rapidement le papier iodoamidonné. Même en solution aqueuse, aussi longtemps que le chlorure de sulfuryle n'est pas entièrement hydrolysé, il peut oxyder l'anion iodure en iode.

En milieu aqueux et en vase clos, l'iode et l'acide sulfureux formés subissent l'oxydo-réduction classique qui a pour conséquence la décoloration de la solution (93).

Les sulfochlorures présentent aussi un pouvoir oxydant bien accusé par le comportement de leur atome de chlore à l'égard des solutions d'iodure de sodium dans l'acétone (95). Mais si dans ce cas la formation de sulfinates de sodium permet le titrage direct au thiosulfate, il n'en est pas de même dans le cas des chlorosulfates d'alcyle et d'aryle (96). Les sulfites d'aryle ou d'alcyle sont en effet oxydés instantanément par l'iode en présence d'eau. Le schéma proposé pour la réaction effectuée dans l'acétone est le suivant:



Les résultats de nos expériences sur les dérivés chlorosulfonylés des oximes nous conduisent à admettre que la libération de l'iode se fait conformément à l'équation :



La mise en liberté d'anhydride sulfureux ne fait aucun doute. Elle s'observe lorsque l'iodure de sodium et le dérivé chlorosulfonylé sont utilisés à l'état sec, sans solvant, ou quand la réaction est conduite dans le tétrachlorure de carbone ou le sulfure de carbone. On l'observe aussi, mais d'une façon fugace, quand on

dépense du chlorosulfate sur la surface d'une solution concentrée d'iodure de sodium, soit dans l'eau, soit dans l'acétone. Si on opère en vase clos en solution aqueuse, l'anhydride sulfureux est oxydé par l'iode formé, alors que dans l'acétone il se dissout très facilement.

Nous avons cherché à comparer le comportement du chlorosulfate de phényle et celui des dérivés chlorosulfonylés des oximes. Dans les mêmes conditions opératoires nous avons constaté que le chlorosulfate de phényloxyréagissait également avec mise en liberté d'anhydride sulfureux.

Le bilan complet des réactions précédentes n'a pu être établi; la quantité d'anhydride sulfureux recueilli à l'état gazeux ne dépasse généralement pas 50 % de la quantité prévue pour les schémas indiqués. Nous essayerons d'en voir la cause un peu plus loin. Cependant, on peut interpréter par l'équation globale suivante les faits observés avec le chlorosulfate de phényle :



schéma tout-à-fait comparable à celui cité précédemment avec les dérivés chlorosulfonylés des oximes.

Nous avons étudié ces réactions à différentes températures et dans différents milieux et nous avons cherché à déterminer le taux de l'oxydo-réduction :

- D'une part au moyen de mesures colorimétriques de l'iode libéré;

- d'autre part en recueillant et en analysant le gaz formé. Les mesures colorimétriques effectuées par comparaison avec une solution étalon d'iode nous ont indiqué des taux d'environ 80 % pour cette réaction d'oxydation.

Pour la mesure et l'analyse du gaz, les essais les plus concluants ont été ceux que nous avons faits dans le sulfure de carbone anhydre, le gaz sulfureux étant pratiquement insoluble dans ce solvant.

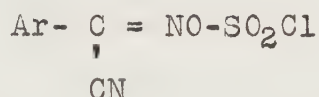
En opérant dans l'acétone au contraire, le volume de gaz recueilli est sensiblement nul, ce qui s'explique par la grande solubilité de l'anhydride sulfureux dans ce solvant. (L'acétone dissout à 0°, 589 fois son volume de gaz sulfureux (97)).

Lorsqu'on met en contact les dérivés chlorosulfonylés des oximes avec l'iodure de sodium, sans solvant, à température ordinaire ou à la température de fusion du dérivé chlorosulfonylé, la réaction se fait lentement et avec un mauvais rendement à cause de l'hétérogénéité du système. Il est nécessaire de brasser le mélange pour amener les deux réactifs en contact. L'emploi de sulfure de carbone ou de tétrachlorure de carbone comme solvant du dérivé chlorosulfonylé permet d'avoir une réaction rapide.

Dans tous les cas le volume du gaz sulfureux recueilli est inférieur au volume calculé d'après le schéma donné, car la majeure partie de ce gaz reste dans le résidu à l'état de combinaison d'addition avec l'iodure de sodium (98) (99), combinaisons qui, comme nous l'avons vérifié, sont stables en présence des solvants organiques. Par analyse du gaz dégagé et par dosage du soufre contenu dans ces combinaisons salines à l'état de sulfate de baryum, on retrouve la totalité du soufre engagé sous forme de dérivé chlorosulfonylé.

L'étude de la réactivité des dérivés chlorosulfonylés des oximes, vis-à-vis des amines et vis-à-vis de l'iodure de sodium, nous a fait apparaître la grande analogie chimique qui existe entre ces dérivés et les chlorosulfates d'aryle : $\text{Ar-O-SO}_2\text{Cl}$

La formule :



que nous donnons à nos dérivés chlorosulfonylés a l'avantage de souligner cette analogie.

PARTIE EXPERIMENTALE

Action de la lumière et de la chaleur

1°) Exposés à la lumière solaire, soit directement, soit dans des récipients de verre ordinaire, les chlorosulfonylisonitrosoarylacétonitriles jaunissent rapidement. Après plusieurs heures d'exposition, toute la masse est altérée.

Lorsqu'on les laisse dans des tubes scellés, en verre mince sous la lumière ultraviolette pendant quelques heures, on constate que la surface seulement a jauni. Après une exposition sous des plaques de quartz pendant un jour, la coloration a fortement augmenté et l'odeur est devenue très âcre et très piquante. Les points de fusion ont légèrement baissé.

Le dérivé de l'isonitrosoarachlorophénylacétonitrile est le plus stable à la lumière; il ne jaunit que lentement. Par contre celui de l'oxime orthochlorée, exposé au soleil, fond et brunit, sans être toutefois profondément altéré. Il peut cristalliser à nouveau en une masse d'aiguilles dont le point de fusion a peu varié.

2°) Dès 120°, le chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile brunit et est le siège d'un dégagement gazeux. A 135-140°, il se décompose totalement avec dégagement de fumées sentant fortement l'anhydride sulfureux, puis toute la masse charbonne.

Nous avons mesuré le volume des gaz de décomposition de la façon suivante: dans un tube allongé, terminé à une extrémité par un tube capillaire à parois épaisses, nous introduisons 1,104 g. de chlorosulfate. On scelle le tube à l'une des extrémités, et, après avoir fait le vide, on étire la pointe capillaire. On introduit ce tube dans un four chauffé à 130°. Le produit fond, puis au bout de quelques minutes il y a décomposition, charbonnement et formation de mousses. On laisse 45 minutes à cette température. Après refroidissement, les gaz sont recueillis dans une burette à mercure.

Volume de gaz ramené dans les conditions normales: 20,6 cm³, dont 16 cm³ sont absorbés par l'eau (gaz chlorhydrique et sulfureux) et 2,76 cm³ par la potasse à 40% (principalement gaz carbonique).

Il se dégage encore abondamment du gaz chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux du résidu exposé à l'air. Ce résidu a une forte odeur rappelant celle des carbylamines; il se dissout en partie dans la soude caustique, mais rien ne reprécipite de cette solution quand on l'acidifie.

Hydrolyse.

1°) Hydrolyse en milieu aqueux.- Des échantillons d'environ 2 g. de dérivé chlorosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile sont chauffés dans 25 cm³ d'eau distillée, pendant des temps variables, à 140°, ou au bain-marie à 100°. Les liquides sont ensuite agités avec du benzène qui dissout le produit non transformé, ainsi que l'oxime précipitée. Les solutions aqueuses, ainsi que les eaux de lavage de la couche benzénique, sont analysées. On fait un dosage de l'acidité et l'ions chlorure (méthode de VOLLARD) et sulfate (sous forme de sulfate de baryum).

Quelques résultats sont consignés dans le tableau ci-après:

Tempé- : Durée de : Taux d'hydrolyse déterminés d'après : Taux						
ratures : chauffage : les dosages : moyens						
au bain : de soufre : de : Acidimétriques : d'hydrolyse						
l'huile : : chlore : Virage au : Virage à :						
: : : méthyl- : la phénol- :						
: : orange : phtaléine :						
100° : 15 min. : 12,9 % : 11,51% : 10,4 % : 12,9 % : 11,9 %						
: 60 Min. : 38,1 : : 35,3 : 40,07 : 37,8						
: 3 H. : 52,7 : : 49,7 : 57,8 : 55,4						
140° : 15 min. : 68,3 : 71,8 : 64,7 : 73,9 : 69,6						
: 30 min. : 72,8 : 75,2 : 67 : 75,4 : 72,6						
: 60 min. : 87,4 : 89,6 : 83,3 : 90,00 : 87,5						

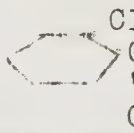
Remarque: Des essais de titrages de mélanges de benzocyanaldoxime et d'acide chlorhydrique par la soude nous ont montré que le virage de la phénolphthaléine ne correspond pas exactement à la salification de l'oxime. En présence d'acides forts, le titrage n'est pas très net.

Nous avons fait des essais d'hydrolyse simultanés avec les dérivés chlorosulfonylés de :

- : l'isonitrosophénylacétonitrile,
- : l'isonitrosoparachlorophénylacétonitrile,
- : l'isonitroso-orthochlorophénylacétonitrile,

par chauffage d'échantillons de 1 g. de ces chlorosulfates dans 12 cm³ d'eau distillée, à reflux à feu nu sur une petite flamme. Après refroidissement, on observe une huile brunâtre au sein du liquide et de fines paillettes d'oxime cristallisée (l'huile est constituée par de l'oxime souillée de chlorosulfate non hydrolysé). Dans le cas du dérivé chlorosulfonylé de l'isonitrosoparachlorophénylacétonitrile on remarque peu d'oxime libérée, ce qui est en accord avec la plus grande stabilité de ce composé à l'hydrolyse.

Après un chauffage d'une heure, et extraction des liquides au benzène, on dose l'ion sulfate à l'état de sulfate de baryum :

Composé	subst.	Ba SO ₄	Taux d'hydrolyse
 <chem>C#N[C@@H](c1ccccc1)C(=O)N(S(=O)(=O)Cl)</chem>	1,00 g.	0,9530 g.	87,4 %
 <chem>C#N[C@@H](c1ccc(Cl)cc1)C(=O)N(S(=O)(=O)Cl)</chem>	1,0161 g.	0,2749 g.	32,35 %
 <chem>C#N[C@@H](c1ccccc1Cl)C(=O)N(S(=O)(=O)Cl)</chem>	0,4372 g.	0,3230 g.	88,5 %

2°) Hydrolyse en milieu alcoolique.- Après un chauffage de 15 minutes à 100° au bain-marie, les dosages de chlorure et les dosages acidimétriques faits en présence de méthylorange et de phénolphtaléine nous ont donné respectivement les valeurs suivantes :

58,8 % - 55,2 % et 59,8 % d'hydrolyse,
soit une hydrolyse moyenne de 57,8 %.

D'après ces résultats, nous voyons que l'hydrolyse augmente avec le temps, donc avec l'acidité, puis avec la température et l'homogénéité du milieu.

3°) Saponification en milieu alcalin: 2,4250 g. de chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile sont chauffés pendant 9 heures à 125-130° avec 23,75 cm³ de soude 2N. Après refroidissement, le titrage nécessite 17,74 cm³ d'acide sulfurique 0,5 N pour obtenir le virage de la phénolphtaléine.

Quantité de soude 0,5 N utilisée : 77,3 cm³
calculée :: 79,2 cm³.

Le dosage du chlorure effectué selon la méthode de CHARPENTIER et VOLHARD dans la solution après hydrolyse donne les résultats suivants pour une prise de 25/200: AgNO₃ 0,1 N absorbé: 12,15 cm³,

soit: 0,345 g. de chlore;
calculé d'après la quantité de chlorosul-
fate,
engagé: 0,350 g. de chlore.

ACTION DES AMINES.

=====

Amines primaires aliphatiques et cyclaniques.

I°) Butylamine.- Dans une solution benzénique de 2 g. de chlorosulfate d'isonitrosophénylacétonitrile, on introduit brusquement 3 g. de monobutylamine (P.E. 7 - 79°) en solution benzénique. Il se produit une forte élévation de la température provoquant l'ébullition du liquide qui se colore en jaune vif. On chauffe une demi-heure à 75° et on maintient quelques minutes une légère ébullition. Après refroidissement, on lave le liquide benzénique à l'eau et à l'acide sulfurique dilué pour éliminer le chlorhydrate de butylamine et l'excès d'amine.

Un dosage de chlorure sur les eaux de lavage donne le résultat suivant :

AgNO₃ 0,1 N absorbé : 8 cm³ pour une prise du dixième, soit:
0,284 g. Cl;
calculé 0,290 g. Cl.

Tout le chlore engagé sous forme de chlorosulfate se retrouve donc à l'état d'anion chlorure dans les eaux de lavage.

Après agitation sur sulfate de sodium anhydre et évaporation, la solution benzénique laisse 2,1 g. de résidu formé de gros cristaux très solubles dans le benzène et dans l'alcool. Après trois cristallisations dans la ligroïne (on doit en utiliser un grand volume, car le produit apparaît fréquemment à l'état huileux) il fond vers 84°. Au microscope, il apparaît comme un agglomérat de petits cristaux sans forme géométrique bien nette. L'analyse qualitative y décèle la présence de soufre et d'azote. L'absence de chlore exclut la possibilité d'avoir le N-chlorosulfonylbutylamine C₄H₉NH-SO₂Cl, composé qui doit d'ailleurs être peu stable par suite de la présence d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote auquel est relié le groupe -SO₂Cl.

Analyse: Subst. 0,1508 g., BaSO₄ 0,1409 g, soit 12,7 % S;

dosage effectué sur le produit provenant d'un autre essai:

Subst. 0,2184 g., BaSO₄ 0,1662g, soit: 10,45 % S;

calculé pour (C₄H₁₀N)₂SO₂ : 15,38 % S;

calculé pour C₆H₅-C-CN : 11,3 % S;

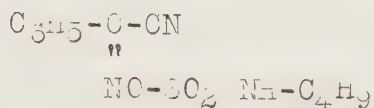
NO-SO₂-NH-C₄H₉.

Masse moléculaire (déterminée par cryoscopie dans le dioxane) 182.

Le produit examiné renfermerait 19 à 23 g. de soufre par molécule-gr. Nous ne sommes donc pas en présence d'un corps pur.

La butylamine n'étant pas miscible à l'eau à froid, il est difficile de faire un titrage exact de la quantité d'amine utilisée. ce qui nous aurait donné des indications sur la marche de la réaction.

Pensant tout d'abord que le produit obtenu pouvait renfermer du dérivé butylaminosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile :



nous avons procédé à une saponification par la soude alcoolique en chauffant 30 minutes à feu nu. Par refroidissement il se dépose des paillettes incolores. L'excès de soude est titré par de l'acide chlorhydrique 0,2 N en présence de phénolphthaléine. Le précipité semble augmenter par acidification de la solution. La quantité de soude consommée est bien inférieure à celle qui aurait été nécessaire pour scinder le dérivé supposé; mais cette quantité étant égale à la quantité supplémentaire d'acide chlorhydrique nécessaire pour obtenir le virage du méthylorange, prouve qu'il existe de l'oxime dans la solution. On repasse en milieu alcalin et on chasse l'alcool au bain-marie. Il apparaît un précipité fondant à 123° qui renferme du soufre et de l'azote. Ce produit a été identifié par comparaison avec un échantillon de butylaminobutylsulfonamide que nous avons obtenu par action de la butylamine sur le chlorure de sulfuryle et le chlorosulfate de phényle.

Préparation de Butylaminobutylsulfonamide: On introduit rapidement 5 g. de chlorosulfate de phényle (1/40 mol.) dans une solution benzénique de 6 g. de monobutylamine (5/40 mol.). Il y a une très vive élévation de température, mais aucun solide n'apparaît (Nous avons constaté en effet que le chlorhydrate de cette base est soluble dans un grand excès d'amine). On chauffe à reflux une heure et après refroidissement on lave le liquide à l'eau, puis avec de l'acide sulfurique dilué. (Tout le chlore engagé à l'état de chlorosulfate de phényle se retrouve dans les eaux de lavage). Par agitation avec de l'eau, il se fait un précipité gélatineux qui se redissout par addition de benzène. Par évaporation du benzène, on obtient un produit blanc (3 g.) en feuillets très légers ayant l'aspect des alvéoles de cire, et qui, après cristallisation dans la ligroïne légère, fond à 126°. L'analyse qualitative y décèle du soufre et de l'azote.

Analyse: Dosage d'azote par le procédé de KJELDAHL:

Subst. 0,3778 g, HCl 0,2 N absorbé 18,2 cm³, soit :

13,48 % N;

calculé pour (C₄H₉NH)₂SO₂, 13,46 % N.

Cryoscopie: Subst. 0,1877 g, solvant (dioxane, de constante cryoscopique 4,83) 12,3423 g.

t : 0°35;

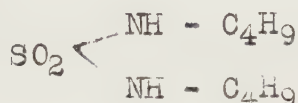
Masse moléculaire trouvée: 209.

Subst. 0,3195, solvant (dioxane) 12,2870 g, Δt : 0°61;

Masse moléculaire trouvée: 206.

calculée pour $(C_4H_9NH)_2SO_2$: 208.

Le produit examiné est donc bien le butylaminobutylsulfonamide de formule :



Supposant alors que le produit obtenu dans l'action de la butylamine sur le dérivé chlorosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile était constitué par un mélange de butylaminobutylsulfonamide et d'oxime libre, nous avons mélangé en quantité équimoléculaire ces deux composés :

0,6 g. de sulfonamide P.F. 126°
et 0,42 g. d'oxime P.F. 129°.

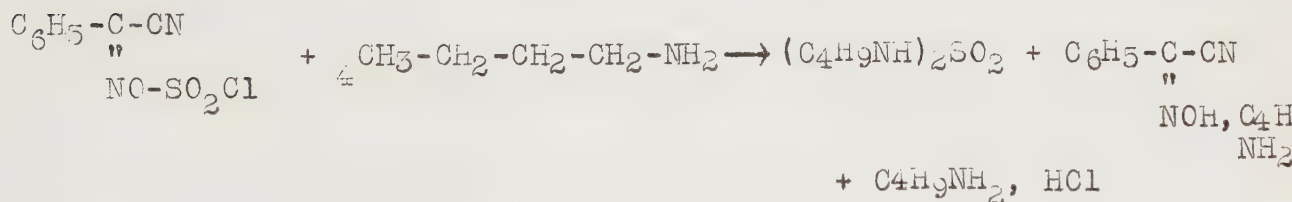
Après cristallisation dans la ligroïne, on obtient un produit d'aspect absolument analogue au composé isolé dans l'essai initial et de point de fusion 85°. La mesure cryoscopique donne 175 comme masse moléculaire.

Subst. 0,1614 g, solvant (dioxane) 12,2272 g, Δt : 0°365;

La moyenne des masses moléculaires de l'oxime et du sulfonamide est effectivement $\frac{208 + 146}{2} = 177$.

Ces résultats confirment notre hypothèse; le produit examiné est bien un mélange en quantités sensiblement équimoléculaires d'aminosulfonamide et d'oxime.

Le schéma réactionnel est donc le suivant :

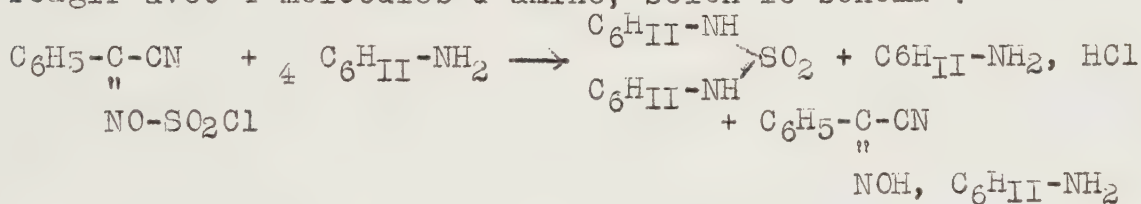


L'oxime non salifiée par la butylamine ou libérée par le lavage acide reste mélangée au butylaminobutylsulfonamide. L'action de la monobutylamine sur le dérivé chlorosulfonylé de l'isonitroso-parachlorophénylacétonitrile nous a donné deux produits qui étaient aussi des mélanges en quantités variables de sulfonamide et d'oxime parachloréo.

2) Cyclohexylamine.- Dans une solution benzénique de 2 g. de dérivé chlorosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile, on verse peu à peu une solution benzénique de 3 g. d'amine (P.E. 130-135°; 98,5 % de pureté). Il y a échauffement et il se forme un précipité de chlorhydrate qui devient plus abondant après un chauffage de 2 Heures à 60°. On laisse refroidir le liquide benzénique et le lave à l'eau. Par évaporation du solvant, il reste 1,55 g. d'un résidu de paillettes blanches, brillantes, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool. Après cristallisation dans le benzène, ce produit fond à 154° et a l'aspect de fines aiguilles.

Analyse: Dosage d'azote par le procédé de KJELDAHL :
 Subst. 0,3178 g, HCl 0,1 N consommé: 16,80 cm³,
 soit: 10,80 % N;
 calculé pour (C₆H₁₁NH)₂ SO₂ : 10,76 % N.

Quantitativement, une molécule de chlorosulfate doit donc réagir avec 4 molécules d'amine, selon le schéma :



ce qui est vérifié par un titrage de l'amine entrée en réaction et de celle qui a salifié l'oxime:

On introduit 0,2265 g. de chlorosulfate (à 97 % de pureté) dans une solution de 0,594 g. d'amine dans 20 cm³ de benzène anhydre. On chauffe 1/2 H. au bain-marie, puis on titre par l'acide chlorhydrique 0,1 N.

26,5 cm³ sont nécessaires pour obtenir le virage de la phénolphthaléine, et encore 8,5 cm³ pour obtenir celui du méthylorange (correspondant à la libération de l'oxime).

L'amine consommée représente une masse de 0,3316 g,
 (calculée: 0,3530 g.)

amine fixée par l'oxime 0,0842 g.,
 (calculée 0,0882 g.).

Nous avons également obtenu cet aminosulfonamide avec le chlorosulfate de phényle: 3,85 g. de chlorosulfate sont introduits dans une solution benzénique de 6 g. d'amine. On chauffe une heure à 80°. Après refroidissement et lavage à l'eau, on sépare un solide fondant à 154° (1,2 g.). Par évaporation du benzène, on obtient encore 3,6 g. de cyclohexylaminocyclohexylsulfonamide.

Les dérivés chlorosulfonylés des isonitroso para-chloro- et ortho-chloro-phénylacétonitrile et de l'isonitrosoparatolylacéto-nitrile donnent également lieu à une vive réaction lorsqu'ils sont introduits en solution benzénique dans un excès de cyclohexylamine.

Chaque fois nous avons pu isoler l'aminosulfonamide et cette réaction très caractéristique et très sensible peut permettre de déceler de petites quantités de chlorosulfates d'oximes.

3°) Benzylamine. - On verse une solution benzénique de 0,5917 g. de chlorosulfate en une seule fois dans une solution benzénique de 1,526 g. d'amine. On note une légère recalescence. La benzylamine n'étant pas soluble dans l'eau, nous ajoutons un excès d'acide que nous titrons en retour par de la soude caustique

H_2SO_4 0,2 N = 9,05 cm³; NaOH 0,2 N = 19,19 cm³

Quantité d'amine consommée: 0,940 g;
(calculée: 1,035 g.)

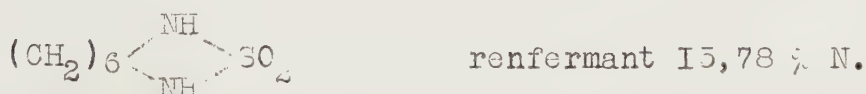
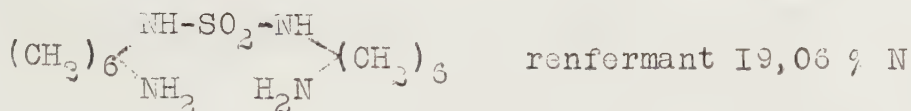
L'évaporation du benzène laisse un liquide huileux sentant le benzaldéhyde, renfermant de l'azote et du soufre et dans lequel on isole quelques cristaux d'oxime,

Au cours d'un autre essai, nous avons chauffé la solution benzénique d'amine et de chlorosulfate au bain-marie. Après refroidissement, il s'est formé un léger précipité qui, séché, fondait à 170-175°, et où l'analyse qualitative décelait du soufre et de l'azote, produit trop peu abondant pour être analysé, mais vraisemblablement constitué par de la benzylamino-benzylsulfonamide (59). L'évaporation de la solution benzénique conduit encore à un produit huileux, visqueux, d'où l'aminosulfonamide souillée d'oxime et de traces de benzaldéhyde ne peut cristalliser.

4°) Hexaméthylène-diamine: On dissout 5 g. d'hexaméthylène diamine dans 25 cm³ de benzène anhydre en tiédissant (cette amine n'est que peu soluble dans les solvants organiques). Cette solution est introduite dans une solution benzénique de 2 g. de chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile. On note une élévation de température et l'apparition d'un précipité gélatineux adhérent aux parois jaunâtre, qui semble devenir cristallin après quelques minutes. On chauffe une heure au bain-marie. Le précipité est repris à l'eau. La majeure partie (2,5 g.) est insoluble et fond environ à 145°. Ce produit est insoluble dans la plupart des solvants organiques: benzène, ligroïne, dioxane, acétate d'éthyle. Il l'est cependant faiblement dans l'alcool. Même après cristallisation dans l'alcool il présente toujours un point de fusion situé aux environs de 140°. On effectue un dosage d'azote sur ce produit par la méthode de KJELDAHL:

Subst. 0,1093 g, HCl 0,2 N consommé 6,5 cm³, soit 16,66 %

Cette valeur est intermédiaire entre les teneurs en azote des deux produits suivants qui peuvent éventuellement prendre naissance :



Le produit brut obtenu plus haut est épuisé plusieurs heures à l'alcool dans un extracteur. Il reste au fond de la cartouche un composé d'aspect corné qui fond à 220°.

Le produit passé en solution dans l'alcool et qui a reprécipité est peu abondant; il fond à 130°. Il renferme de l'azote et du soufre.

D'autres essais, où l'on a opéré inversement en introduisant le chlorosulfate dans un grand excès d'amine et où on a chauffé vers 110° pendant 3 h.1/2, ont fourni, après lavage du précipité à l'eau chaude, 3,5 g. d'insoluble qui, cristallisé dans l'eau bouillante, fond à 130°. Quant à la solution benzénique, elle ne laisse aucun résidu par évaporation.

Dosage d'azote effectué sur le produit fondant à 150°:

Subst. 5,515 mg, N₂ 0,903 cm³ à 26° sous 752 mm, soit
18,51 % N;

calculé pour $(\text{CH}_2)_6 \begin{array}{c} \text{NH-SO}_2\text{-NH} \\ \text{NH}_2 \quad \text{H}_2\text{N} \end{array} (\text{CH}_2)_6$, 19,06 % N.

Chlorure de sulfuryle et hexaméthylène-diamine: on verse lentement une solution benzénique de 2,5 g. de chlorure de sulfuryle (1/54 molg) dans celle de 9 g. (4/54 molg) d'amine. Il y a élévation de la température et on observe une précipitation gélatineuse. On doit refroidir par de la glace pour ralentir la violence de la réaction. Le précipité (10 g) est agité dans de l'eau: une grande partie constituée par du chlorhydrate se dissout. Le reste bien lavé, essoré, encore pâteux, est étalé sur une assiette poreuse. Il sèche difficilement et prend un aspect corné. Il fond à 215° environ en brunissant. Un essai de mélange nous montre que nous avons affaire au même composé que celui qui constituait le résidu d'extraction à l'alcool du produit obtenu dans le cas où le dérivé chlorosulfonylé avait été mis en présence d'un défaut d'amine.

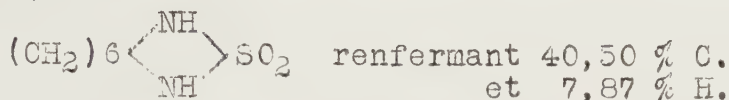
analyse: Subst. 6,942 mg, CO₂ 10,210 mg, soit 40,10 % C;

H₂O 5,010 mg, soit 8,07 % H;

Subst. 6,505 mg, CO₂ 9,615 mg, soit 40,30 % C;

H₂O 4,520 mg, soit 7,77 % H;

Ces résultats s'accordent avec la formule du sulfonamide cyclique :



Un examen de masse moléculaire par cryoscopie n'a pas pu être fait vu la faible solubilité du produit dans les solvants organiques et même dans le camphre.

Amines secondaires aliphatiques, cyclaniques
et hétérocycliques.

I°) Diéthylamine. - 9 g. (1/27 molg) de chlorosulfate de l'isonitrosophénylacétonitrile dissous dans le minimum de benzène sont introduits dans une solution benzénique de 10,7 g (4/27 molg) d'amine, par petites portions en agitant. On note une forte élévation de la température. Quand la réaction paraît terminée, on maintient le mélange 45 minutes vers 70°.

a) Après refroidissement, on essore un précipité blanc (3,4 g.) fondant à 233° qui n'est autre que du chlorhydrate de diéthylamine

b) La solution benzénique est lavée jusqu'à non alcalinité et les eaux de lavage acidifiées par de l'acide sulfurique abandonnent 2,1 g. d'oxime.

c) La couche benzénique séchée sur sulfate de sodium donne par évaporation un résidu brunâtre (3,9 g) qui se prend en masse, difficile à cristalliser dans les solvants. Par entraînement prolongé à la vapeur d'eau, on obtient une huile jaune qui se solidifie assez rapidement. La partie restée dans le ballon d'entraînement est analogue; point de fusion: 53-55°. Après dissolution dans l'alcool et reprécipitation par addition ménagée d'eau en refroidissant par de la glace, cette substance fond à 58° mais reste jaune malgré plusieurs cristallisations. On l'obtient à l'état incolore quand on la laisse cristalliser lentement de sa solution alcoolique. Le produit renferme du soufre et de l'azote. Au microscope il se présente exactement comme le dérivé N-diéthylaminosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile obtenu par dédoublement

entre la benzocyanaldémine et l'N-chlorosulfonyldiéthylamine. Nous avons vérifié cette identité par la comparaison des points de fusion des corps purs pris isolément et en mélange.

Dans une autre opération nous avons pu isoler ce dérivé du résidu pâteux obtenu initialement par ébullition dans le liège en présence de noir animal, filtration et cristallisation dans l'alcool.

Par distillation sous pression réduite des résidus des solutions benzéniques, nous n'avons obtenu que quelques centimètres cubes d'un liquide jaunâtre contenant de l'azote et du soufre, souillé d'impuretés et dont la majeure partie se décomposait vers 160-170° sous 12 m.

Nous avons fait des essais quantitatifs dans lesquels nous avons dosé alcalimétriquement la quantité d'amine entrée en réaction à froid et à chaud :

- à température ordinaire, en solution benzénique
chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile employé : 0,2606 g.
diéthylamine : 0,6530 g.
 H_2SO_4 0,2 N nécessaire pour obtenir le virage de la
phénolphtaléine : 26,5 cm³.

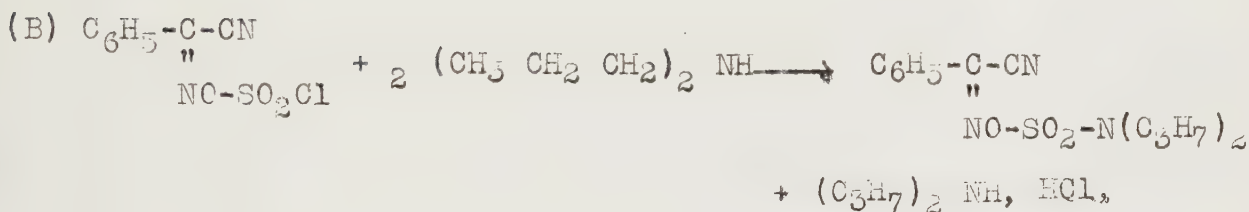
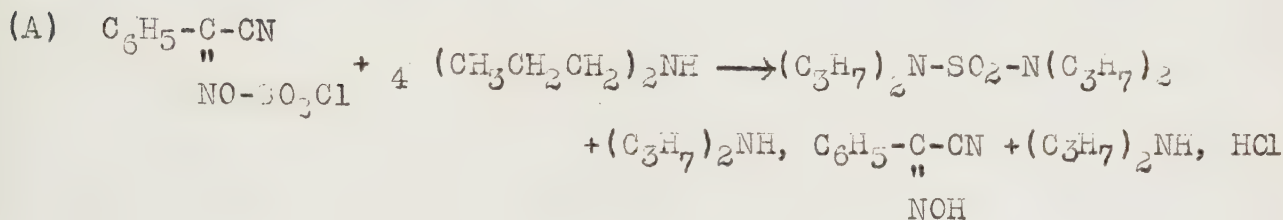
amine correspondante : 0,5430 g;
amine consommée : 0,3100 g;
amine calculée (réaction II p.) : 0,3300 g.

- à chaud, à la température du bain-marie;
chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile : 0,4129 g.
amine utilisé : 0,7906 g.
acide 0,2 N : 54,7 cm³ (virage à la phénolphtaléine)
amine correspondante : 0,5060 g.
amine entrée en réaction : 0,2806 g.
amine calculée (réaction II p.) : 0,492 g.

Nous avons utilisé dans nos essais de la diéthylamine soigneusement séchée et fractionnée, de point d'ébullition 54°, et titrant 93 % d'amine pure.

2°) Dipropylamine: On introduit 0,4936 g. de chlorosulfate dans une solution benzénique de 0,8132 g. de dipropylamine "ANAL. B.UM". L'échauffement est faible; le liquide jaunit. On chauffe à 60-70° pendant 15 minutes. Par refroidissement, il apparaît de fines paillettes de chlorhydrate. On ajoute 100 cm³ d'eau de son titre par 17,5 cm³ d'acide chlorhydrique 0,2 N pour obtenir le virage de la phénolphtaléine. Il en faut encore 5,8 cm³ pour obtenir celui du méthylorange.

- Quantité d'amine consommée: 0,9102 g - 0,3535 g = 0,5567 g;
Calculée pour la réaction (A): 0,7210 g;
Calculée pour la réaction (B): 0,3610 g;
- Amine qui était combinée à l'oxime 0,117 g (correspondant à 5,8 cm³ d'HCl 0,2 N);
calculée si la réaction se faisait uniquement selon le schéma (A) 0,180 g.



La solution benzénique lavée à la soude diluée et à l'eau ne laisse après dessiccation et évaporation qu'un faible résidu huileux qui n'a pu être identifié.

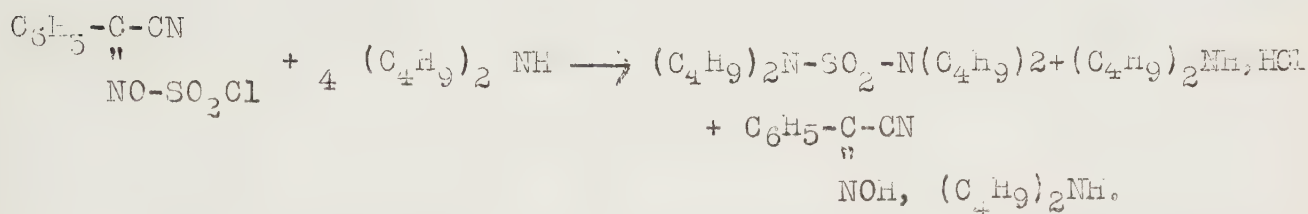
3°) Dibutylamine: 2,5 g. de chlorosulfate d'isonitrosophénylacétonitrile (1/100 molg) sont mis en contact avec 5 g. d'amine (4/100 molg) en solution benzénique. La réaction se passe comme dans le cas de la dipropylamine. On chauffe au bain-marie 1 heure à reflux. Le précipité augmente considérablement et le liquide brunit. On isole 0,7 g. de chlorhydrate de dibutylamine. La couche benzénique est lavée à l'acide sulfurique dilué et à l'eau. On chasse le solvant et fractionne sous pression réduite. Il passe 1 cm³ de dibutylamine qui n'a pas été éliminée par lavage et la température atteint 210° sous 20 mm. sans que rien ne distille. Le résidu noir goudronneux renferme du soufre et de l'azote.

Nous avons opéré quantitativement en faisant réagir 0,3612 g. de chlorosulfate sur une solution de 1,090 g. de dibutylamine dans 10 cm³ de benzène anhydre. Après dilution avec 30 cm³ d'eau, on titre directement par de l'acide chlorhydrique 0,2 N, en agitant fortement après chaque addition d'acide.

HCl 0,2 N nécessaire pour obtenir le virage de la phénolphthaleïne: 19,3 cm³
et 25,2 cm³ pour obtenir le virage ultérieur du méthylorange.

Amine consommée 1,0900 g - 0,497 g = 0,593 g;
(calculée dans le cas de la réaction ci-dessous 0,614 g).

Amine fixée par l'isonitrosophénylacétonitrile—correspondant à (25,2 - 19,3), soit 5,9 cm³ de liqueur chlorhydrique 0,2 N — 0,152 g;
(calculée 0,153 g).



Avec le chlorosulfate de phényle, nous avons observé une réaction plus vive et, par évaporation de la couche benzénique, obtenu également un résidu huileux.

4°) Dicyclohexylamine.— Une solution benzénique de 0,2529 g de dérivé chlorosulfonylé de la benzocyanaldoxine est introduite dans 1,6714 g. de dicyclohexylamine pure diluée par du benzène. On observe un abondant précipité de chlorhydrate sans échauffement apparent. On ajoute de l'eau et titre en présence de méthylorange, la dicyclohexylamine étant une base trop faible.

Quantité d'acide sulfurique 0,2 N nécessaire: 31 cm³, ce qui correspond à 1,1233 g. d'amine;

Quantité d'amine entrée en réaction: 1,6714 - 1,2222 = 0,5492 g
(calculée pour la réaction correspondant à la formation de dicyclohexylamino-dicyclohexylsulfonamide 0,5611 g).

En opérant sur 1/100 molg. de chlorosulfate et 4/100 molg d'amine, après 2 heures de chauffage au bain-marie, on n'arrive à isoler de la solution benzénique qu'un résidu huileux impur comme le montrent les dosages de soufre et d'azote.

Par action du chlorosulfate de phényle sur cette amine, on obtient une huile semblable, qui, après de nombreux lavages à la soude diluée et à l'acide chlorhydrique dilué, ne cristallise pas.

5°) Pipéridine.— Nous mettons en présence 1,641 g. de pipéridine avec 0,585 g. de chlorosulfate dans du benzène. Après 10 minutes de chauffage à 60-70°, on lave à l'eau jusqu'à neutralité et les eaux de lavage sont titrées, en présence de phénolphthaleïne, par 51,67 cm³ d'HCl 2 N; 17,64 cm³ de ce même acide sont encore nécessaires pour observer le virage du méthylorange.

Pipéridine entrée en réaction: 1,641 - 0,882 = 0,759 g.
(calculée: 0,765 g.);

Pipéridine fixée par l'isonitrosophénylacétonitrile: 0,189 g.
(calculée : 0,203 g).

Par évaporation de la solution benzénique lavée et desséchée, on obtient la "sulfopipéridide" de TÖHL & FRANK, ou sulfurylpipéridine, qui fond après cristallisation dans l'alcool, à 93°.

Amine tertiaire

Pyridine.- Quand on met en présence de pyridine ou d' α -picoline du chlorosulfate d'isonitrosophénylacétonitrile, on observe une forte élévation de température et la formation d'un précipité cristallin, très hygroscopique, qui par addition de benzène devient pâteux et rougeâtre.

On introduit 3 g. de chlorosulfate dans 4 cm³ de pyridine refroidie dans un mélange de glace et de sel. La solution jaunit et, abandonnée en récipient clos à température ordinaire, devient plus foncée. Au bout de trois jours on sépare par filtration des aiguilles incolores d'un liquide brun-noir. Les cristaux sont abandonnés sur une assiette poreuse, dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Ils fondent vers 144-146° et brunissent en se décomposant vers 165°. Ils sont solubles dans le benzène, la ligroïne, pratiquement insolubles dans l'alcool absolu, même à l'ébullition. Lavés à l'alcool, ils se présentent en fines aiguilles incolores hygroscopiques et fusibles à 130°.

Un dosage de chlorure selon la méthode de CHARPENTIER & VOLLARD est effectué sur une prise rapidement hydrolysée par la potasse alcoolique:

Subst. 0,0578 g, AgNO_3 0,1 N absorbé 1,19 cm³, soit 11,1 % Cl;
calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-CN}$

" , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: 10,97 % Cl.
 $\text{NO-SO}_2\text{Cl}$

Il se formerait donc, comme dans le cas du chlorosulfate de phényle (59) un produit d'association, en proportions équimoléculaires.

Etude du pouvoir oxydant
vis-à-vis de l'iodure de sodium

=====

-Mesures colorimétriques-

Nous avons effectué ces mesures à l'aide du colorimètre Hellige, par comparaison avec une solution étalon d'iode dans l'acétone anhydre, solution stabilisée par de l'iodure de sodium (Il est à noter ici qu'une solution acétonique d'iode fraîchement préparée renfermant de l'iodure de sodium est deux fois plus colorée que la même solution d'iode sans iodure. Après un repos de 12 heures, cette dernière solution est huit fois moins colorée que la solution témoin).

Une prise déterminée de chlorosulfate est dissoute dans l'acétone séchée, avec cinq fois environ son poids d'iodure de sodium. Il y a aussitôt libération d'iode, coloration en brun-rouge, et il apparaît un précipité léger de chlorure de sodium. On dilue à 25 cm³ et laisse reposer une heure à l'obscurité. La solution est décantée avant d'être introduite dans une des cuves du colorimètre. Nous avons effectué des mesures simultanées avec les chlorosulfates d'isonitrosophénylacétonitrile et de phényle, sur des solutions équimoléculaires.

On dissout séparément 0,1292 g. de chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile et 0,1018 g. de chlorosulfate de phényle dans 25 cm³ d'acétone avec 0,6 g. d'iodure de sodium. Ces deux solutions sont comparées avec une solution de référence obtenue en dissolvant environ 0,35 g. d'iode et 2,5 g. d'iodure de sodium dans 100 cm³ d'acétone (20 cm³ de cette solution exigent pour être décolorés 6,46 cm³ de thiosulfate 0,2 N).

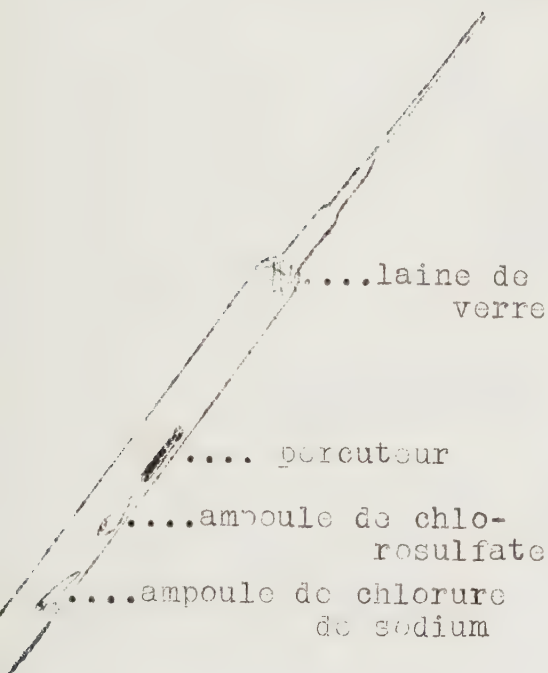
L'épaisseur de la solution de référence placée dans une des cuves du colorimètre étant représentée par la graduation 10 de l'instrument, on a trouvé pour les deux solutions étudiées les valeurs de 9,7 pour le chlorosulfate de phényle et 10 pour le chlorosulfonyl-isonitrosophénylacétonitrile.

On en déduit les taux de la réaction d'oxydation, respectivement de 79,14 et 76,76. Des essais qui peuvent dépendre des conditions du moment ont donné des chiffres compris entre 74,80 et 84,30 pour le chlorosulfate de phényle, et entre 73,50 et 81,90 pour le chlorosulfate d'isonitrosophénylacétonitrile.

Ces déterminations indiquent un taux moyen de 80 % pour la réaction d'oxydo-réduction, aussi bien avec le chlorosulfate de phényle qu'avec le chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile.

Analyse du gaz sulfureux formé
dans la réaction d'oxydation

1°) La réaction est effectuée sans solvant à
température ordinaire.-



Le dispositif utilisé consiste en un tube de verre de 50 à 100 cm³ de volume, terminé par une partie capillaire. On y introduit deux ampoules scellées contenant l'une du chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile, l'autre trois fois la quantité calculée d'iodure de sodium, ainsi qu'un percuteur en verre épais. La partie cylindrique du tube est alors scellée par étirage. Puis l'air est éliminé par le tube capillaire qu'on étire également. Les ampoules sont brisées au moyen du percuteur et lorsque les deux substances solides arrivent en contact, il se développe une teinte gris-brun, sans qu'on remarque d'échauffement sensible. On secoue le tube de temps en temps, puis on l'abandonne à l'obscurité pendant 23 heures.

On procède alors à l'analyse du gaz. Pour cela, on relie le tube à une burette à mercure au moyen d'un raccord en caoutchouc. On brise la pointe effilée et recueille une partie du gaz dans la burette. La détermination de la pression du gaz et du volume du tube fournit les éléments nécessaires aux calculs de l'analyse.

Exemple: dérivé chlorosulfonylé utilisé : 0,9799 g.
Iodure de sodium utilisé : 4,4 g.
Volume utile du tube déterminé après l'expérience V=54 cm³
Pression atmosphérique B = 741 mm
Température: 20°
Volume total du gaz détendu dans la burette V + 60 cm³,
soit 114 cm³
Différence des niveaux du mercure dans la burette et le
tube réservoir mobile: 430 mm.
Pression du gaz: B- 430, soit 311 mm. de mercure.

- Analyse du gaz: 36 cm³ de gaz prélevé, mesurés sous la pression atmosphérique, sont absorbés, à 1 cm⁵ près, presque instantanément par un simple lavage à l'eau. Le gaz est de l'anhydride sulfureux.

Le volume total d'anhydride sulfureux formé dans la réaction et ramené aux conditions normales de température et de pression est de :

$$\frac{114 \times 311}{760} \times \frac{273}{293} = 43,4 \text{ cm}^3, \text{ dont } 41,8 \text{ sont absorbables par l'eau.}$$

Quantité d'anhydride sulfureux calculé d'après le schéma indiqué page 53 : 89,5 cm³.

- Examen du résidu salin contenu dans le tube de réaction; On maintient le tube sous vide pour éliminer le gaz sulfureux qu'il contient encore, puis le résidu est repris à l'acétone. Une mesure colorimétrique effectuée sur la solution acétonique indique 82 % comme taux de la réaction d'oxydation. Le tube est lavé à l'eau et par évaporation de la solution on récupère la presque totalité de l'oxime correspondant au chlorosulfate engagé.

2°) On opère sans solvant à la température de fusion du chlorosulfate.-

Le tube renfermant les réactifs est plongé 3/4 d'heure dans de l'eau à 57-61°. Une partie du mélange se fluidifie et une partie de l'iode se sublime. On abandonne une vingtaine d'heures en laissant le tube reprendre la température du laboratoire. Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes que dans l'essai précédent.

3°) Essai en milieu acétonique.-

Dans ce cas, il se produit une forte élévation de température et coloration en brun-vert, avec formation de chlorure de sodium qui se dépose. Pour des quantités de chlorosulfate de l'ordre de 1 g., le volume de gaz que l'on peut recueillir dans la burette à mercure est pratiquement nul. La solution acétonique possède l'odeur des produits de condensation de l'acétone sur elle-même.

Une mesure colorimétrique indique que l'oxydo-réduction se vérifie à un taux de 78 %.

4°) Emploi de tétrachlorure de carbone anhydre comme milieu réactionnel.-

Avec le tétrachlorure de carbone, solvant dans lequel le gaz sulfureux est beaucoup moins soluble que dans l'acétone, nous observons également, au moment du mélange de la solution de chlorosulfate et de la suspension d'iodure de sodium, un fort échauffement.

Dérivé chlorosulfonylé utilisé: 0,5536 g. en solution dans 5 cm³

Iodure de sodium utilisé: 5 g. en suspension dans quelques cm³ de CCl₄
tétrachlorure de carbone.

Après rupture des ampoules dans le vide, et quand la réaction est terminée, on recueille les gaz dans la burette à mercure.

Volume utile du tube déterminé après l'expérience: V=65 cm³

Pression atmosphérique: B = 746 mm de mercure

Température: 20°.

Volume total du gaz détendu dans la burette: V+70 cm³, soit 135 cm³

Différence des niveaux du mercure dans la burette et dans le tube réservoir mobile: 495 mm.

Pression du gaz: B- 495, soit 251 mm. de mercure.

- Analyse du gaz: 12,5 cm³ de gaz prélevé, mesurés sous la pression atmosphérique, sont lavés à l'eau. Il reste 1 cm³, et 0,5 cm³ après lavage à la potasse.

Le volume total de gaz formé dans la réaction et ramené aux conditions normales de température et de pression est de :

$$\frac{135 \times 251}{760} \times \frac{273}{293} = 41,5 \text{ cm}^3.$$

dont 40,6 cm³ sont absorbables par l'eau et la potasse.

- Analyse de la liqueur ayant servi à l'absorption du gaz: La solution alcaline et les eaux de lavage sont étendues à 50 cm³. Pour décolorer 5 cm³ d'une solution d'iode 0,1 N (en présence de 100 cm³ d'HCl 2 N) il faut 22 cm³ de la solution réductrice.

50 cm³ de cette solution qui correspondent à 17 cm³ du gaz absorbé renferment donc 12,7 cm³ de gaz sulfureux. Les 40,6 cm³ de gaz absorbable renferment 30,2 cm³ d'anhydride sulfureux.

Quantité de gaz sulfureux calculée d'après l'équation: 50,7 cm³.

Le volume d'anhydride sulfureux évalué correspond seulement à 60 % de la quantité calculée de ce gaz qui doit théoriquement prendre naissance au cours de la réaction d'oxydation. Toutefois, le dégagement de gaz sulfureux est plus élevé dans ce cas que lorsque le chlorosulfate et l'iodure de sodium sont mis en contact sans solvant.

5°) On opère dans du sulfure de carbone.-

En utilisant ce solvant dans lequel l'anhydride sulfureux est pratiquement insoluble, nous avons obtenu les meilleurs résultats pour les mesures du pouvoir oxydant.

- Dérivé chlorosulfonylé utilisé: 0,7430 g. en solution dans 4 cm³ de CCl₄;
- Iodure de sodium introduit tel quel dans le tube: 3,5 g. (quantité calculée: 0,912 g.)

Au moment du mélange, la libération d'iode est instantanée. Il y a une légère élévation de la température et la coloration, d'abord violette, devient brunâtre. On abandonne 4 à 5 heures, puis on fait l'analyse du gaz :

Volume utile du tube déterminé après l'expérience V = 62 cm³

Pression atmosphérique: B = 748 mm.

Température: 20°.

Volume total du gaz détendu dans la burette (V+74 cm³), soit 136 cm³.

Différence des niveaux du mercure dans la burette et le tube réservoir mobile: 485 mm.

Pression du gaz: (B- 485), soit 263 mm. de mercure.

Analyse du gaz: 21,5 cm³ de gaz prélevé, mesurés sous la pression atmosphérique, sont absorbés à 1 cm³ près par un simple lavage à l'eau. Le volume total de gaz formé dans la réaction et ramené aux conditions normales de température et de pression est de :

$$\frac{136 \times 263}{760} \times \frac{273}{293} = 43,8 \text{ cm}^3,$$

dont 41,8 cm³ sont absorbables par l'eau.

Titrage iodométrique effectué sur la liqueur de lavage:

Les eaux de lavage sont réunies dans un ballon jaugé de 100 cm³. Pour décolorer 10 cm³ d'une solution 0,1 N d'iode, il faut 78,1 cm³ de la solution analysée.

Quantité totale de gaz sulfureux dosé: 14,54 cm³, au lieu de 20,3 cm³ de gaz absorbé dans la solution (mesuré à 20° et sous 748 mm. de mercure), gaz qui dans les conditions normales de température et de pression occupe un volume de 18,8 cm³.

- Dosage du soufre à l'état de sulfate de baryum: On effectue ce dosage à titre de vérification sur la solution de gaz sulfureux qui a servi au titrage iodométrique (c'est-à-dire: 78,1 cm³).

BaSO₄ = 0,1335 g., soit 11,87 cm³ de SO₂.

Volume de gaz sulfureux existant dans le gaz absorbé :

$$\frac{11,87 \times 100}{78,1} = 15,2 \text{ cm}^3.$$

trouvé d'après le titrage iodométrique: 14,5 cm³.

Les 41,8 cm³ de gaz absorbé par l'eau ne renferment que 35 cm³ environ de gaz sulfureux.

- Dans le but de doser la totalité du soufre, on fait rentrer l'eau dans le tube pour dissoudre l'anhydride sulfureux qui reste à l'état gazeux et sous forme de combinaison d'addition avec l'iodure de sodium. On dose le soufre par précipitation du sulfate de baryum.

BaSO_4 : 0,4897 g., ce qui correspond à 47,2 cm³ de SO_2 .

La quantité totale d'anhydride sulfureux qui a pris naissance dans la réaction est de :

15,2 cm³ (SO_2 existant dans le gaz absorbé par l'eau dans le burette)
47,2 cm³ (SO_2 gazeux resté dans le tube, et SO_2 existant à l'état de combinaisons dans le résidu),
soit: 62,4 cm³ (calculée d'après l'équation envisagée: 68,2 cm³

Dans un autre essai en milieu de sulfure de carbone, nous avons dosé en une seule fois le soufre total, aussi bien du gaz sulfureux libre que du gaz sulfureux combiné à l'iodure de sodium.

0,5322 g. de chlorosulfate d'isonitrosophénylacétonitrile, dissous dans 4 cm³ de sulfure de carbone, sont mis en contact avec 3 g. d'iodure de sodium pendant 2 heures. On casse ensuite la pointe du tube sous l'eau. La coloration due à l'iode disparaît presque complètement et la solution est à peine teintée en jaune. L'oxime forme une pâte avec les gouttelettes de sulfure de carbone. (Le liquide est fortement acide au rouge congo). On filtre, rince le tube et réunit la solution et les eaux de lavage dans un ballon jaugé de 200 cm³.

a) Sur une prise de 100 cm³ que l'on fait bouillir quelques minutes pour chasser le sulfure de carbone, on précipite le sulfate de baryum.

BaSO_4 : 0,3396 g., soit 12,60 % S;
calculé: 13,08 % S.

b) On préleve 25 cm³ sur lesquels on dose l'acidité:

NaOH 0,1 N nécessaire pour provoquer le virage du méthylorange: 7,30 cm³
NaCl 0,1 N nécessaire pour provoquer le virage de la phénolphthaléine 8,30 cm³.

Pour toute la solution, il faudrait 66,4 cm³ de soude 0,1 N pour titrer l'acidité totale.

NaOH 0,1 N calculée: 64,07 cm³.

La solution étant acide, l'oxime se trouve libérée de son dérivé soulé.

c) Sur une prise de 25 cm³, on titre l'iode par I à 2 gouttes de thiosulfate, ce qui montre qu'il ne restait pratiquement pas d'iode libre.

La différence que nous trouvons lors de nos analyses entre le volume du gaz absorbé par l'eau et le volume de l'anhydride sulfureux déduit des dosages est due à la présence de la vapeur du solvant utilisé comme milieu réactionnel. Nous avons vérifié ce fait en analysant du gaz sulfureux pur qui avait été mis au contact de sulfure de carbone. Lors du lavage du gaz à l'eau, la vapeur du solvant se condense en une gouttelette de liquide.

6°) Nous avons aussi étudié le comportement, vis-à-vis des solutions acétoniques d'iodure de sodium, du :

chlorosulfonylisonitroso-parachlorophénylacétonitrile.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

0,8687 g. de chlorosulfate, dissous dans 4 à 5 cm³ de CS₂, sont mis en contact avec 5 g. d'iodure de sodium. Au moment du mélange, on observe une forte élévation de la température.

Dans 78,5 cm³ de gaz absorbable par l'eau et la potasse, l'analyse décèle 50,4 cm³ de gaz sulfureux.

(calculé d'après l'équation réactionnelle: 69,8 cm³).

7°) Des essais analogues ont été effectués avec le chlorosulfate de phényle, en milieu de sulfure de carbone. Nous avons observé les mêmes phénomènes qu'avec les dérivés chlorosulfonylés des oximes. Toutefois, la libération de l'iode est moins rapide.

0,6753 g. de chlorosulfate de phényle sont mis en contact avec 4 g. d'iodure de sodium dans le sulfure de carbone. La teinte violette de l'iode apparaît immédiatement, et elle augmente d'intensité encore pendant quelques minutes. Le tube est abandonné pendant 2 heures à l'obscurité.

Volume utile du tube déterminé après l'expérience: V = 72 cm³;

Pression atmosphérique: B = 745 mm. de mercure;

Température: 20°;

Volume total du gaz détendu dans la burette: V + 81,6, soit 153,6 cm³

Différence des niveaux du mercure dans la burette et le tube

réservoir mobile: 510 mm.

Pression du gaz: B-310, soit 435 mm. de mercure.

-Analyse du gaz: 37 cm³ de gaz prélevé, mesurés sous la pression atmosphérique, sont lavés à l'eau; les 2,5 cm³ de gaz non dissous sont ramenés à 2 cm³ par un lavage alcalin.

Volume total de gaz absorbable: 77,4 cm³,

contenant à l'analyse: 42,8 cm³ d'anhydride sulfureux;

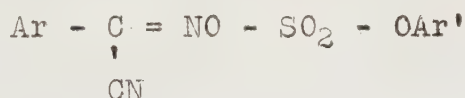
(calculé d'après l'équation envisagée: 78,6 cm³ de SO₂).

CHAPITRE QUATRIEME

LES "SULFATES NEUTRES D'ISONITROSOARYLACETONITRILE"

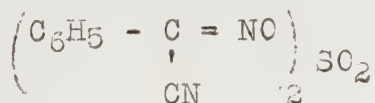
=====

En étudiant le comportement des chlorosulfates d'aryle vis-à-vis des oximes des nitriles α -cétoniques et de leurs dérivés sodés, nous avons fait la synthèse des sulfates mixtes d'aryle et d'isonitrosoarylacétonitrile, de formule :



pour lesquels nous pouvons aussi proposer le nom d'aryloxysulfonylisonitrosoarylacétonitriles.

Par action du chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile sur le dérivé sodé de l'oxime correspondante, nous avons obtenu le sulfate neutre symétrique d'isonitrosophénylacétonitrile, ou sulfurylisonitrosophénylacétonitrile :



Tandis que les chlorosulfates d'aryle conduisent, avec les alcools, aux éthers phénoliques, ils donnent naissance, avec les phénols, en milieu pyridinique, aux sulfates neutres d'aryle ou esters aromatiques neutres de l'acide sulfurique (59) :



L'obtention de ces dérivés se fait avec des rendements satisfaisants lorsque l'on met en contact des quantités équimoléculaires de chlorosulfate d'aryle, de phénol et de pyridine, et que l'on chauffe à 120-130° pendant plusieurs heures.

En opérant dans des conditions analogues avec le chlorosulfate de phényle et l'isonitrosophénylacétonitrile, nous n'obtenions qu'un produit noirâtre et visqueux. En engageant le dérivé sodé de l'oxime en milieu anhydre, vers 90°, nous n'avons pu isoler que l'oxime en cherchant à identifier les produits de réaction.

En opérant en solution hydroacétonique, en présence de soude caustique, nous observons une précipitation de phénylsulfate de sodium, et l'acétone retient en solution de l'oxime souillée de phénol.

Nous avons réussi à préparer quelques sulfates mixtes de la façon suivante: 8 parties de chlorosulfate de phényle sont ajoutées peu à peu à une solution de 10 parties d'oxime dans 16 de pyridine anhydre. Le mélange est chauffé vers 70-90°.

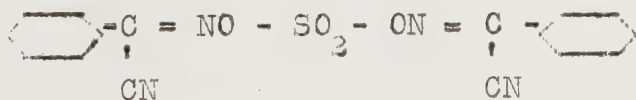
Nous avons ainsi pu préparer les sulfates neutres de phényle et d'isonitrosophénylacétonitrile, de phényle et d'isonitroso-orthochlorophénylacétonitrile, de phényle et d'isonitrosoparachlorophénylacétonitrile.

Ce sont des corps bien cristallisés.

Il est à noter qu'inversement, par action du dérivé chlorosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile sur le phénol, nous n'avons pas pu isoler de produit défini.

Nous avons essayé de mettre en contact, en milieu pyridinique, à 120°, l'isonitrosophénylacétonitrile et son dérivé chlorosulfonylé: nous n'avons obtenu qu'une huile noirâtre.

Par contre, en broyant ensemble, au sein d'éther anhydre, le chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile et le dérivé sodé de l'oxime, nous avons isolé, après chauffage au bain-marie et évaporation de l'éther, le "sulfate neutre symétrique".



PARTIE EXPERIMENTALE

Action du chlorosulfate de phényle sur les dérivés sodés des isonitrosoarylacétonitriles

=====

1°) Chlorosulfate de phényle et dérivé sodé de l'isonitroso-phénylacétonitrile en milieu anhydre.-

Dans une suspension de 5 g. de dérivé sodé dans du toluène sec, on introduit peu à peu 5 g. de chlorosulfate de phényle, soit un léger défaut par rapport à la quantité théorique. On agite fortement et chauffe I H. I/2 à 90° au bain-marie. Par évaporation de la solution toluénique, il reste un produit pâteux formé principalement d'oxime.

2°) Cet essai est répété en milieu acétonique.-

2 g. de dérivé sodé sont mis en contact avec 3,5 g. de chlorosulfate de phényle en milieu hydroacétonique: il se produit une nette élévation de la température. On agite fortement et on ajoute quelques gouttes de soude caustique 2 N, de façon que le milieu reste à peine alcalin au jaune-brillant. Par agitation, il apparaît un précipité cristallin blanc, insoluble dans l'acétone, soluble dans l'eau, constitué par du phénylsulfate de sodium (59). La solution acétonique desséchée, évaporée, laisse un résidu d'oxime (I g.) souillée de phénol. Quant à la couche aqueuse, elle donne, par évaporation à l'air, des cristaux de phénylsulfate de sodium.

3°) Chlorosulfate de phényle et dérivé sodé en milieu aqueux.-

A une solution de I,5 g. de dérivé sodé, dans 25 à 30 cm³ d'eau, on ajoute, goutte à goutte, I g. de chlorosulfate de phényle. Il y a échauffement, et il se fait un abondant précipité blanc d'oxime imprégnée de phénol.

Action du chlorosulfate de phényle

sur

l'isonitrosophénylacétonitrile en milieu sodique

=====

Nous avons opéré selon une technique analogue à celle de SCHOTTEN-BAULMANN: 4 g. d'oxime sont dissous dans un excès de soude. On ajoute lentement 5 g. de chlorosulfate de phényle, puis par petites portions de la soude caustique 2 N, en agitant fortement. Il y a une légère élévation de la température. Par acidification, le phénol se sépare d'abord, puis l'oxime. Le filtrat est agité avec du benzène et est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. On ne recueille que du phénol. Le résidu est constitué par 2,9 g. d'oxime.

Action du chlorosulfate de phényle

sur les

Isonitrosoarylacétonitriles en milieu pyridinique.

=====

I°) Action du chlorosulfate de phényle sur l'isonitrosophénylacétonitrile.-

a) On opère en milieu pyridinique à 120°.

4,5 g. (I/42 molg.) de chlorosulfate de phényle sont introduits dans une solution de 4,5 g. (I/54 molg.) d'oxime dans 18,6 g. (I/20 mol.) de bases pyridiques (E = 110-135°). Le tout est chauffé 2 heures à reflux à 120°. Après refroidissement, on reprend au benzène, lave à l'acide chlorhydrique 2 N, puis ensuite avec de la soude diluée et de l'eau pure. On dessèche la solution benzénique avec du sulfate de sodium et évapore sous pression réduite. Il apparaît seulement quelques cristaux baignant dans un liquide brunâtre. L'acidification des eaux de lavage libère 2,3 g. d'oxime.

b) Nous avons repris ces essais, en les effectuant à plus basse température.

7,3 g. d'oxime (I/I6 molg.) sont dissous dans 7,9 g. (I/10 molg.) de pyridine anhydre ($E = 114-118^\circ$), dans un ballon de 100 cm³, muni d'un agitateur avec joint de mercure, d'un thermomètre, d'une boule à brome et d'un tube à chlorure de calcium. On introduit lentement, à température ordinaire, 9,6 g. (I/20 molg.) de chlorosulfate de phényle, en agitant. On note une faible élévation de température et une coloration en jaune-brun; on agite pendant une heure, puis on tiédit à $70-90^\circ$ et maintient l'agitation pendant une heure. Le liquide réactionnel est alors versé dans la glace et acidifié par de l'acide sulfurique dilué. Il se forme un produit jaunâtre visqueux sentant fortement le phénol. On l'extract au benzène et agite la solution avec de la soude caustique très diluée et lavée. Après dessiccation par du sulfate de sodium, la solution benzénique évaporée à l'air laisse 7 g. d'un résidu cristallisé qui est séché sur une assiette poreuse et qui fond à $60-62^\circ$.

Ce produit est insoluble dans l'eau, même à l'ébullition, et dans l'alcool froid; il est au contraire très soluble dans l'alcool chaud. Après deux cristallisations dans ce solvant, il fond à $63-64^\circ$. L'analyse qualitative y décèle du soufre et de l'azote. Il agit du "sulfate neutre de phényle et d'isonitrosophénylacétonitrile" ou :

"phényloxysulfonylisonitrosophénylacétonitrile..

analyse (I.G.): Subst. 0,5732 g, BaSO₄ 0,2840 g, soit: 10,46 % S;

Subst. 6,800 mg, CO₂ 13,945 mg, soit 55,92 % C;
H₂O 2,130 mg, soit 3,50 % H;

Subst. 6,898 mg, N₂ 0,559 cm³ à 22° sous 746 mm.
soit 9,20 % N;

Subst. 9,216 mg, CO₂ 5,554, soit 21,9 % O,
calculé pour C₁₄H₁₀O₄N₂S : 10,59 % S;
55,62 % C, 3,30 % H, 9,27 % N et 21,19 % O.

Refractométrie : Subst. 0,0778 g, solvant (benzène) 9,643 g, $n_D^{20} = 1,44$;
Masse moléculaire trouvée: 294.

Subst. 0,1774 g, solvant (benzène) 9,643 g, $n_D^{20} = 1,44$;
Masse moléculaire trouvée: 303
calculée pour C₁₄H₁₀O₄N₂S: 302.

2°) Action du chlorosulfate de phényle sur l'isonitro-orthochlorophénylacétonitrile en milieu pyridinique.

9 g (I/20 molg) d'oxime, de point de fusion 129°, sont dissous dans 6,3 g. (I/13 molg) de pyridine anhydre. Comme dans l'essai précédent, on ajoute lentement, en agitant, 7,6 g. (I/25 molg) de chlorosulfate de phényle. La température monte seulement de 18 à 25°. On agite pendant 2 heures. Le mélange se colore en jaune-orangé. On tiédit à 50-60° pendant 30 minutes, puis on laisse 5 heures en contact à température ordinaire. On agite encore 1 heure. Il apparaît au sein du liquide de grandes aiguilles. On verse le mélange sur de la glace, lave à l'acide sulfurique dilué froid et extrait au benzène. On lave à l'eau, puis avec de la soude caustique diluée et glacée et enfin à l'eau. On sèche la solution avec du sulfate de sodium et l'évapore. On obtient une huile très fluide qui, abandonnée pendant 3 jours dans un dessiccateur garni d'anhydride phosphorique, cristallise en partie. Le produit brut (6,4 g.), pressé sur du papier-filtre, fond vers 65°. Après deux cristallisations dans l'alcool à 96 %, il se présente en petits cristaux brillants, incolores, poudreux comme de la neige, qui examinés au microscope ont l'aspect d'aiguilles prismatiques. Point de fusion: 66°. L'analyse qualitative décele la présence de soufre, d'azote et de chlore. Ce produit est à considérer comme le sulfate neutre de phényle et d'isonitro-orthochlorophénylacétonitrile ou phénoxysulfonylisonitroso-orthochlorophénylacétonitrile.

Analyse: (I.3.) Subst. 6,370 mg, CO₂ 11,600 mg, soit 49,65 % C;
H₂O 1,610 mg, soit 2,82 % H;

Subst. 6,446 mg, N₂O 4,82 cm³ à 25° sous 746 mm,
soit 8,49 % N;

Subst. 9,580 mg, CO₂ 5,256 mg, soit 19,9 % O;

Subst. 29,85 mg, AgNO₃ $\frac{N}{50}$ (F = 0,9388) 4,45 cm³,
soit 10,4 % Cl; 50

calculé pour C₁₄H₉N₂O₄S Cl: 49,92 % C,
2,67 % H, 8,33 % N, 19,01 % O et 10,54% Cl.

Cryoscopie: Subst. 0,273 g., solvant (benzène) 18,67 g, t: 0°25;
Masse moléculaire trouvée: 298;
calculée: 336,5.

3°) Action du chlorosulfate de phényle sur l'isonitrosoparachlorophénylacétonitrile.-

4,5 g. (I/40 molg) d'oxime de haut point de fusion (105°) sont dissous dans un mélange de pyridine anhydre (5,4 g. soit I/25 molg) et de benzène anhydre. (L'oxime se dissout difficilement dans la pyridine seule). On ajoute 4 g. (I/30 molg) de chlorosulfate de phényle. On chauffe à 80-90° pendant une heure en agitant. Le mélange est homogène et a pris une teinte rougeâtre. L'agitation est poursuivie 4 heures. On verse ensuite le mélange dans de l'eau glacée, acidifie par de l'acide sulfurique 2 N et extrait au benzène. On lave à fond avec de la soude caustique diluée et glacée, puis à l'eau. On sèche au moyen de sulfate de sodium et évapore la solution à l'air. Il se forme des cristaux roses en forme de losanges (3,5 g.) qui, après trois cristallisations dans l'alcool à 96% et purification au noir animal, sont incolores et brillants. Ils fondent à 93°. Nous sommes en présence de sulfate de phényle et d'isonitrosoparachlorophénylacétonitrile ou phénoxysulfonylisonitrosoparachlorophénylacétonitrile.

Analyse (I.G.): Subst. 5,800 mg, CO₂ 10,620 mg, soit 49,93 % C;

H₂O 1,590 mg, soit 3,06 % H;

Subst. 5,776 mg, N₂ 0,432 cm³ à 25° sous 746 mm. ,
soit 8,46 % N;

Subst. 7,038 mg, CO₂ 3,870, soit 19,9 % O;

Subst. 28,45 mg, AgNO₃ $\frac{N}{50}$ (F=0,9888) 4,28 cm³,
soit: 10,5 % Cl; 50

calculée pour C₁₄H₉N₂O.SCl : 49,92 % C,
2,67 % H, 8,52 % N, 19,01% O et 10,54 % Cl.

Nous avons fait un essai similaire en engageant l'oxime isomère de bas point de fusion (66-70°) en évitant toutefois de dépasser la température de 60°. Nous n'avons pu isoler, par un traitement identique à celui décrit plus haut, que l'oxime inchangée souillée d'impuretés.

Action du chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile
sur le phénol en milieu pyridinique.

=====

Dans la solution de 2,5 g. (I/37 molg) de phénol dans 9,5 g. de bases pyridiques, on introduit lentement le chlorosulfate (4,7 g. soit I/52 molg) dissous dans le minimum de benzène anhydre. On note un fort échauffement du mélange et l'apparition d'une coloration jaune-orangé. Aussi, on refroidit par de la glace. Quand l'addition du réactif est terminée, on agite pendant une heure, puis on tiédit vers 60° en maintenant l'agitation. Le mélange est ensuite versé sur de la glace et extrait au benzène. On lave la couche benzénique à l'acide sulfurique dilué et glacé pour éliminer la pyridine, puis à la soude caustique diluée et froide, et enfin à l'eau. On la dessèche au moyen de sulfate de sodium et l'abandonne à l'évaporation. On n'isole qu'une huile rougeâtre, possédant encore une odeur de pyridine, dans laquelle ne se forment que quelques petits cristaux, peu abondants, fondant à 162°.

Chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile
et isonitrosophénylacétonitrile
en milieu pyridinique.

=====

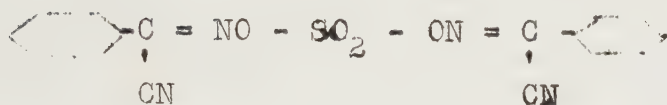
5 g. (I/49 molg) de dérivé sulfonylé (P.F. 57°), en solution dans 13 cm³ de pyridine, sont mis en contact avec 3 g. (I/49 molg) d'oxime dans 5 cm³ de pyridine. Lors du mélange, il se produit une forte élévation de température et le liquide se colore en jaune-orangé. Quand l'addition du réactif est terminée, on chauffe le mélange à 120° pendant 2 heures. Le liquide noircit. Après refroidissement, on le verse dans 30 cm³ de benzène, fait un lavage à l'acide chlorhydrique 2 N, puis avec une solution 0,5 N de soude caustique. La couche benzénique est séchée par agitation avec du sulfate de sodium et évaporée. On n'obtient qu'une huile noirâtre. Par acidification des eaux de lavage, on récupère 2 g. d'oxime.

"Sulfate neutre d'isonitrosophénylacétonitrile"

ou

sulfurylisonitrosophénylacétonitrile.

=====



3,2 g. (I/100 molg.) de chlorosulfonylisonitrosophénylacétonitrile et 1,8 g. (I/90 molg.) du dérivé sodé de l'oxime correspondante sont broyés au sein d'éther dans un moulin à boulets. Il ne semble pas qu'une réaction se soit produite au bout d'une heure. On rajoute 0,5 g. de chlorosulfate et broie encore pendant 3 heures, sans modification apparente du mélange. La suspension étherée est alors portée à l'ébullition pendant une heure et demie. Après refroidissement, on l'essore. Le résidu solide est constitué par du chlorure de sodium et du dérivé sodé de l'oxime.

La solution étherée est évaporée sous pression réduite dans une enceinte garnie d'anhydride phosphorique. Le résidu obtenu (2 g.), écrasé sur de la porcelaine poreuse, n'a pas de point de fusion net, (environ 100°) et renferme du chlore. Après deux cristallisations dans l'alcool à 96 %, on obtient de fines aiguilles, exemptes de chlore, qui fondent à 153-154° et se décomposent vers 156-157°. Après une troisième cristallisation dans l'alcool et séjour dans le vide partiel, à 90°, le produit se présente sous l'aspect d'aiguilles incolores qui fondent à 154-155°.

analyse (I.G.): Subst. 6,840 mg, CO₂ 13,845 mg, soit 55,19 % C;
H₂O 1,760 mg, soit 2,87 % H;
subst. 4,313 mg, N₂ 0,596 cm³ à 22° sous 746 mm.
soit: 15,69 % N;
subst. 7,008, CO₂ 3,510, soit 18,2 % O;
calculé pour C₁₆H₁₀O₄N₄S : 54,23 % C; 2,82 % H;
15,81 % N et 18,08 % O.

R E S U M E

Nous avons consacré ce travail à l'étude des dérivés sulfonylés des oximes dans le cas particulier des isonitrosoarylacétonitriles $\text{Ar}-\overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{NOH}$, oximes douées d'une grande stabilité.

CN

I- Dans le premier chapitre, nous décrivons la préparation et les propriétés de nombreux dérivés sulfonylés du type : $\text{Ar}-\overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{NO}-\text{SO}_2-\text{R}$ où R est un radical aryle ou $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

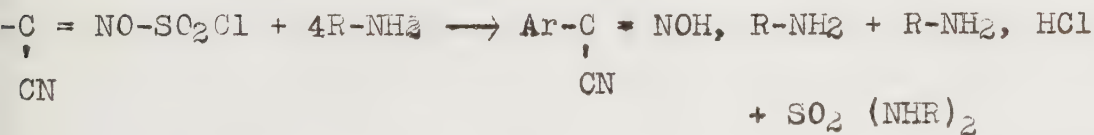
CN Ces composés se forment par l'action des sulfochlorures sur les dérivés sodés des oximes en milieu anhydre ou en solution aqueuse en présence de soude caustique. Ils sont stables et faciles à cristalliser. Ils ne subissent pas les transpositions de BECKMANN et, par suite, peuvent servir à caractériser les oximes.

II- Dans le deuxième chapitre, nous examinons le comportement du chlorure de sulfuryle vis-à-vis des isonitrosoarylacétonitriles. Nous décrivons en détail les conditions qui nous ont permis la réaction de ce chlorure d'acide sur les dérivés sodés des oximes en suspension dans l'éther, de préparer quelques dérivés chlorosulfonylés des oximes, ou chlorosulfonylisonitrosoarylacétonitriles, $\text{Ar}-\overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{NO}-\text{SO}_2\text{Cl}$, composés qui n'avaient pas encore fait l'objet de recherches étendues.

III- Dans le troisième chapitre, nous passons en revue les principales propriétés de ces dérivés chlorosulfonylés en examinant successivement l'action de l'eau, l'action des amines et le pouvoir oxydant vis-à-vis de l'iodure de sodium.

a) L'hydrolyse par l'eau ou les solutions alcalines régénère l'oxime.

b) L'action des amines primaires aliphatiques et cyclaniques conduit aux aminosulfonamides conformément au schéma :

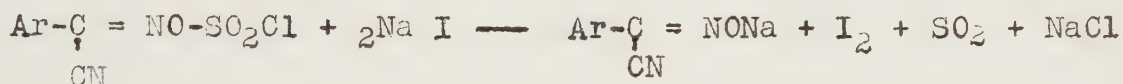


Cette réaction est particulièrement aisée avec la monobutylamine et la cyclohexylamine qui donnent des aminosulfonamides en cristallisés.

Les amines secondaires se comportent d'une façon analogue; toutefois, nous avons pu isoler, avec la diéthylamine, le dérivé diéthylaminosulfonylé de l'isonitrosophénylacétonitrile : $C_6H_5-C \equiv N-O-SO_2-N(C_2H_5)_2$. Le dosage de l'amine consommée permet de faire le bilan de la réaction.

Dans le cas de la pyridine, prise comme exemple d'amine tertiaire, il se forme un produit d'addition peu stable.

C) Les chlorosulfonylisonitrosoarylacétonitriles manifestent vis-à-vis de l'iodure de sodium en milieu anhydre, des propriétés oxydantes se traduisant par une mise en liberté d'iode et un dégagement de gaz sulfureux. Cette oxydo-réduction peut être schématisée ainsi :



Il n'est pas possible de faire le bilan de cette réaction en titrant directement l'iode formé: Nous avons fait des mesures colorimétriques dans l'acétone et dosé l'anhydride sulfureux formé.

IV- Nous avons complété notre travail par l'examen du comportement des "chlorosulfates d'oximes" et du chlorosulfate de phényle, doués de propriétés chimiques analogues, à l'égard des isonitrosoarylacétonitriles. Nous montrons dans le quatrième chapitre qu'il est possible d'isoler des "sulfates neutres" comme, par exemple, le sulfurylisonitrosophénylacétonitrile $(C_6H_5-C \equiv N-O)_2 SO_2$, par action du dérivé chlorosulfonylé de l'oxime sur le dérivé sodé de cette dernière en milieu étheré, et les phénoxysulfonylisonitrosoarylacétonitriles du type $Ar-C \equiv N-O-SO_2-O-C_6H_5$, en mettant en contact les oximes et le chlorosulfate de phényle dans la pyridine vers 80°.

CN

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. Wege, Ber. 1891 - 24 - 3539.
- (2) E.B. Ayres, M.Patterson, R.D. Bright et C.R. Hauser.
Journal of organic chemistry. 1941 - 6 - 804 à 809
d'après Chem. Zentr. 1943 - I - 721.
- (3) E. Beckmann et O. Liesche. Ber. 1923- 56- I à 23.
- (4) L. Kuhara et collaborateurs. Memoirs Coll. Sci. Engin.
Kyoto 1906/1920 - I à 4 ff S.Komatsu: Mitsuru
Kuhara's On the Beckmann Rearrangement (Kyoto 1926)
- (5) P.W. Neber et A.v. Friedolsheimer. Ann. 1926- 449- 109 à 134.
P.W. Neber et A. Über. Ann. 1928- 467- 52 à 72.
P.W. Neber et A.Burgard. Ann. 1932- 493- 281 à 294.
- (6) R. Perrot. C.R. 1934- 199- 585.
- (7) E. Beckmann. Ber. 1894- 27- 300.
- (8) A.H. Blatt. Chemical Reviews. 1933- 12- 215.
résumé historique et bibliographique.
- (9) E. Beckmann. Ber. 1896- 19- 988.
- (10) E. Beckmann, O. Liesche et E.Correns Ber. 1923- 56- 352.
- (11) W. Borsche et W. Sander. Ber. 191 - 47 - 2825.
- (12) G.H. Coleman et R.E. Pyle. J.Am.Chem.Soc. 1946-68-2007.
- (13) E. Beckmann. Ber. 1887 -20- 1507.
- (14) C.H. Sluiter. Rec. Trav.Chim. P-B. 1905 - 24 - 372.
- (15) P. Wegerhoff. Ber. 1888 - 21 - 2355.
- (16) F. Lehmann. Z. Angew.Chem. 1923 - 56 - 360 à 362.
- (17) V. Meyer et A. Warrington. Ber. 1887 - 20 - 502 à 506.
- (18) E.Beckmann. Ber. 1887 - 20 - 3583.
- (19) B.Pawlewski. Anz. Akad. Wiss. Krakau 1903- 8 à 9.
d'après Chem. Zentr. 1903 -I- 837.

- (20) H. Stephen et W. Bleloch. J.Chem. Soc. London 1931-1906.
- (21) A.Werner et A.Piguet. Ber. 1904- 37 -4295 à 4315.
- (22) E. Beckmann et E.Bark. J.prakt.Chem. 1923-(2)-105-327.
- (23) E.Spiegler. Ber. 1884- 17 -811. Monatsh. 1884-5-205.
- (24) A.Wohl. Bull. Soc.chim. 1935- 2 -2140.
- (25) O.Diels et M.Stern. Ber. 1907- 40 -1630.
- (26) E.Beckmann et A.Köster. Ann. 1893 - 274 - 15.
- (27) A.Hantzsch et A.Werner. Ber. 1890 - 23 - 11.
- (28) J.Meisenheimer. Ber. 1921 - 54 - 3206.
- (29) E.Beckmann et R.Wegerhoff. Ann. 1889 - 252 - 1.
- (30) F.Tiemann. Ber. 1891 - 24 - 4162.
- (31) G.Goldberg - Inaugural - Dissertation. Berlin 1891.
- (32) G.Schroeter et collaborateurs. Ber. 1930 - 63 - 1308.
- (33) H.Goldschmidt. Ber. 1884 - 17 - **213**.
- (34) M.Kuhara et Y.Todo. Mem.of the Coll. of Science and Engin.
Kyoto Imp. Univ. Sept.1910 -2- 387 à 396.
D'après Chem. Zentr. 1911- 1 -1513.
- (35) J.Meisenheimer et W.Theilacker. Freudenberg, Stéréochimie-
Leipzig 1935 p.1013.
- (36) P.W.Neber et G. Huh. Ann. 1935- 515 - 283 à 296.
- (37) P.W. Neber et G. Huh. Ann. 1936- 526 - 277 à 294.
- (38) A.W. Chapman et C.C. Howis J.Chem.Soc.London 1935- 806 à 811.
- (39) A.W. Chapman J.Chem.Soc.London 1934- 1550 à 1555 et 1935 -
1223 à 1229.
- (40) C.Mumm, H.Hesse et H. Volquartz. Ber. 1915- 48- 379.
- (41) M.R. Zimmermann. J. prakt. Chem. 1902-(2)-66- 355.
- (42) H.V. Frost. Ann. 1889- 250 - 165.
- (43) R. Perrot. Thèse. Paris. 1939.

- (44) M. Conrad et A. Schulze. Ber. 1909-42- 738.
- (45) C. Engler. Ann. 1869- 149 - 305.
- (46) P. Grammaticakis. Bull. Soc. Chim. 1941- 8 - 106.
C.R. 1946- 223 - 1741 et C.R. 1947 - 224 - 1066.
- (47) A.J. Berlin. Journal de Chimie générale russe. 1947- 17- 95.
- (48) F. Ullmann et A. Lehner. Ber. 1905 - 38 - 732.
- (49) L. Gattermann. Ber. 1899 - 32 - 1140.
- (50) R. Walther et L. Hirschberg. J. prakt. Chem. 1903(2)-67-377.
- (51) A. Van. Raalte. Rec. Trav. Chim. P-B. 1899- 18 - 388.
- (52) H. Mehner. J. prakt. Chem. 1900-(2)-62 - 555.
- (53) M. Weizmann et S. Patai. J. Am. Chem. Soc. 1946- 68 - 150.
- (54) W. Wislenus et H. Elvert. Ber. 1908 - 41 - 4121.
- (55) W. Wislenus et H. Elvert. Ber. 1905 - 38 - 507.
- (56) A. Cambron. Chem. Zentr. 1939 - I - 4037.
P. Ruggli et R. Preuss. Helv. Chim. Acta 1941- 24 - 1349.
- (57) F.B. Thole et J.F. Thorpe. J. Chem. Soc. London. 1911- 99- 429.
- (58) W.A. Noyes. J. Am. Chem. Soc. 1904- 26- 1545.
- (59) L. Denivelle. Thèse. Paris. 1937.
- (60) H.C. Brown. Ind. Eng. Chemistry 1944- 36- 785 à 791.
- (61) A. Perret et R. Perrot. Bull. Soc. Chim. 1934- I- 1531.
- (62) A. Thöl et O. Eberhard. Ber. 1893- 26- 2490.
- (63) L. Wenghöffer. J. prakt. Chem. 1878- 16- 462.
- (64) C.V. Jadhav et D.R. Sukhtankar. J. Ind. Chem. Soc.
1938- 15- 649 à 652. d'après Chem. Zentr. 1939-I-4598.
- (65) C.V. Jadhav et D.R. Sukhtankar. J. Univ. Bombay
1939- 8- 170 à 172. d'après Chem. Zentr. 1940- II- 42.
- (66) H.F. Herwie, C.V. Jadhav et D.R. Sukhtankar. J. Ind. Chem.
Soc. 1940- 16- 281 à 284. D'après Chem. Zentr. 1940-II-**1208**.
- (67) J.W. Avian et B.V. Shah. J. Univ. Bombay. 1942-10-Pt5- 131 à 134;
1943-10-Pt5- 83 à 86. d'après Chem. Abstr. 1943- 6328.

I .
I .
I .

- (68) M.S. Kharasch et H.C. Brown - E.I du Pont de Nemours et Co
U.S. Patent. 2.302.228. D'après Chem. Abstr. 1945 - P.2018⁵.
- (69) F. Bouquet et Ch. Paquet. C.R. 1946- 223- 481.
- (70) E. Behrend. Ann. 1884- 222- 118.
- (71) A.P.N. Franchimont. Rec. Trav. Chim. P-B. 1884- 4- 417.
- (72) R. Levailant. Thèse. Paris. 1936.
- (73) R. Lichtenberger. Thèse. Lyon. 1945.
- (74) M. Battegay, L. Denivellet et J. Meybeck. C.R. 1931- 193-
1195 à 1197.
- (75) J. Boeseken. Rec. Trav. chim. P-B. 1911- 30- 381.
- (76) G. Oddo. Accad. Lincei. 1905- 14- 139.
- (77) E. Cherbuliez et O. Schnauder. Helv. chim. Acta. 1925- 6- 249.
- (78) M.S. Kharasch et A.T. Read, J. Am. Chem. Soc. 1939- 61- 3089 à
3092 et 3452 à 3454.
- (79) J.H. Helberger. Die Chemie. 1942- 55- 172 à 174.
- (80) H.J. Schumacher et J. Stauff. Die Chemie. 1942- 55- 341 à 343.
- (81) M.S. Kharasch, T.A. Chao et H.C. Brown. J. Am. Chem. Soc.
1940- 62- 925 à 929 et 2393 et 2397.
- (82) M.S. Kharasch et Alsop, ouvrage non publié
Read. U.S. Patent. 2.046.090. d'après Chem. Zentr. 1941-I-1017.
- (83) E.I. du Pont de Nemours et Co. U.S. Patent. 2.174.506 à
2.174.509 d'après Chem. Zentr. 1942-II- 1922.
- (84) T.H. Durrans. J. Chem. Soc. London. 1922- 121- 44.
- (85) Dubois. Bull. Acad. Sci. Belg. 1876- 42- 126.
A. Wohl. D.R.P. 139.532 - Fndl. 1901-6-1287.
L. Wenghoffer. Ber. 1877- 10 - 441.
A. Peratoner. Gazz. chim. ital. 1894- 24- 236.
- (86) G. Blanc. Bull. Soc. Chim. 1923- 33- 313.
- (87) G. Ponzio. Gazz. chim. ital. 1931- 61- 704 à 719.
- (88) C. Gérardt et C. Chancel. C.R. 1852- 35- 691.
- (89) J.W. James. J. prakt. Chem. 1879- 28- 384.

- (90) W. Traube. Ber. 1924- 57- 1045.
- (91) L. Battegay et L. Denivelle. C.R. 1932- 194- 186 et 2216.
- (92) A. Wohl et F. Koch. Ber. 1910- 43- 5295.
- (93) L. Denivelle. Bull. Soc. chim. 1936- 3- 2143.
- (94) A. Töhl et F. Framm. Ber. 1894- 27- 2012.
- (95) A. Perret et E. Perrot. Bull. Soc. chim. 1931- 1- 1531.
- (96) A. Perret, A. Banderet et R. Sause. Bull. Soc. chim. 1938- 5- 357.
- (97) Gmelin- Kraut. 1907- 1- 445.
- (98) F. Ephraïm et I. Kornblum. Ber. 1916 -49- 2008.
- (99) R. de Forcrand et F. Taboury. C.R. 1919- 169- 162.
- (100) G.R. Robertson, R. Adams et H.O. Calvery. Org. Synth. 1922-
2 - 57.
- (101) R. Pschorr, O. Wolfes et W. Buckow. Ber. 1900 - 33 - 170.
-

ABREVIATIONS

Accad. Lincei.....	Accademia nazionale dei Lincei (Atti della reale).
Ann.	Annalen der Chemie.
Anz. Akad. wiss. Krakau.....	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau.
Ber	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bull. Acad. Sci. Belg.	Bulletin de l'Académie des Sciences de Belgique.
Bull. Soc. Chim.	Bulletin de la Société Chimique de France.
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts.
Chem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
C. R.	Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana.
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
Ind. Eng. Chemistry	Industrial and Engineering Chemistry.
J. Am. Chem. Soc.	The Journal of American Chemical Society.
J. Chem. Soc. London	The Journal of the Chemical Society London.
J. Ind. Chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
J. Univ. Bombay	Journal of the University of Bombay.
Monatsh	Monatshefte für Chemie.
Rec. Trav. Chim. P-B.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	4
<u>Chapitre premier</u>	
Action des sulfochlorures sur les isonitrosoarylacétonitriles ou leurs dérivés sodés.- Etude de quelques propriétés de ces dérivés sulfonylés	6
Partie expérimentale	19
<u>Chapitre deuxième</u>	
Action du chlorure de sulfuryle sur les oximes ou leurs dérivés sodés.- Préparation des dérivés chlorosulfonylés ou "chlorosulfates" des isonitrosoarylacétonitriles	34
Partie expérimentale	
Action du chlorure de sulfuryle sur l'isonitroso-phénylacétonitrile en milieu pyridinique	39
Action du chlorure de sulfuryle sur le dérivé sodé de l'isonitrosophénylacétonitrile en milieu pyridinique	40
Action du chlorure de sulfuryle sur les dérivés sodés des isonitrosoarylacétonitriles en milieu anhydre	40
<u>Chapitre troisième</u>	
Réactivité des dérivés chlorosulfonylés des isonitrosoarylacétonitriles	48
Partie expérimentale	
Action de la lumière et de la chaleur	56
Hydrolyse	57
Action des amines	60
Pouvoir oxydant - Action de l'iodure de sodium	71

Chapitre quatrième

Obtention des "sulfates neutres" d'oximes	78
---	----

Partie expérimentale

- Action du chlorosulfate de phényle sur les isonitro- soarylacétonitriles ou leurs dérivés sodés	80
- Action du chlorosulfonilisonitrosophénylacétonitrile sur le phénol en milieu pyridinique.....	85
- Chlorosulfonilisonitrosophénylacétonitrile et isoni- trosophénylacétonitrile ou son dérivé sodé	85

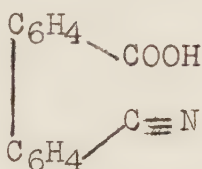
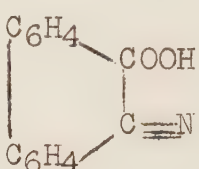
Résumé	87
--------------	----

Bibliographie	89
---------------------	----

Abréviations	94
--------------------	----

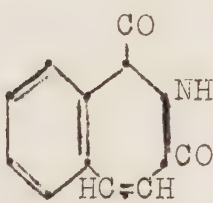
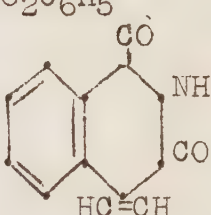
E R R A T A -----

page 4, ligne 25, lire : $\text{Ar} - \underset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{NOH}$, au lieu de : $\text{Ar} - \underset{\text{CN}}{\underset{||}{\text{C}}} = \text{NOH}$

page 7, ligne 9, lire :  , au lieu de : 

page 8, ligne 1, lire : $\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{NO-SO}_2\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_5$

au lieu de : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \underset{\text{NO-SO}_2\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{C}_6\text{H}_5}}$

page 9, ligne 11, lire :  , au lieu de : 

page 37, ligne 23, lire : ce dernier, au lieu de : cette dernière.

page 45, ligne 11, lire : chlorométhylation, au lieu de : chloruration.

page 72, dans le schéma, lire : ampoule d'iodure de sodium,
au lieu de : ampoule de chlorure de sodium.

page 91, réf. 67, lire : 632⁸, au lieu de : 6328.

page 93, réf. 95, lire : I934 - I - I53I, au lieu de : I93I -I - I53I . .

S E C O N D E T H E S E

Proposition donnée par la Faculté

LA STRUCTURE DES PROTEINES
D'APRES L'ETUDE AUX RAYONS X

Lu et accepté :

Le Président : M.R. LOCQUIN

Les membres du jury : MM. M. AUMERAS
J. COLONGE.

Vu et approuvé :

Le Doyen :

R. DOUIN.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 29 Mai 1948.

Recteur, Président du Conseil de l'Université :
A. ALLIX.

